ORSAY
n° d'ordre : 3213

THESE

DE DOCTORAT 3ème CYCLE ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à l'Université de Paris-Sud

Centre d'Orsay

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

par

Philippe ROUSSIGNOL

TRANSFERTS D'ENERGIE VIBRATIONNELLE DANS LES MELANGES DEUTERIUM-METHANE.ARGON LIQUIDES

soutenue le **2 Juin 1982** devant la commission d'examen

Mr	**BAUCHE**	: **Président**
MM	**OKSENGORN**	**Examinateurs**
	ROBERT	
	FLYTZANIS	
	GALE	

ORSAY
n° d'ordre : 3213

T H E S E

DE DOCTORAT 3ème CYCLE ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à l'Université de Paris-Sud

Centre d'Orsay

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

par

Philippe ROUSSIGNOL

TRANSFERTS D'ENERGIE VIBRATIONNELLE DANS LES MELANGES DEUTERIUM-METHANE.ARGON LIQUIDES

soutenue le 2 Juin 1982 devant la commission d'examen

Mr	BAUCHE	: Président	
MM	OKSENGORN	}	Examinateurs
	ROBERT		
	FLYTZANIS		
	GALE		

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Optique Quantique du C.N.R.S. Je remercie très sincèrement son directeur Christos Flytzanis de m'y avoir accueilli.

Il a été dirigé par Claude Delalande et Geoffrey Gale. Ils m'ont beaucoup apporté par leur connaissance, leur enthousiasme et (avouons-le) leur patience. Cependant je leur suis avant tout reconnaissant de l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée.

Cette thèse n'aurait pu être menée à bien sans la compétence de Marcel Bierry, Dominique et Roland Clément en mécanique, Patrick Chauffournier en optique, Michel Chateau en cryogénie, Maryse Welter et Annie Nguyen pour toutes les questions administratives.

Elle a été vaillamment dactylographiée par Sandra Thibault et Maryse Welter. Les graphiques ont été réalisés par Marcel Bierry et Dominique Clément. Chacun pourra en apprécier la qualité.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547311_0003

TABLE DES MATIERES

pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - DESCRIPTION DES PROCESSUS ETUDIES 7

A) Thermalisation des états rotationnels 9
B) Evolution de la population excitée dans les mélanges D_2-Ar 10
C) Evolution de la population excitée dans les mélanges D_2-CH_4-Ar 12
Appendice 15

CHAPITRE II - METHODES EXPERIMENTALES 21

A) Cryostat optique de haute pression 23
   1. Cuve haute pression
   2. Système de refroidissement
   3. Alimentation en gaz de la cuve
   4. Déroulement des opérations thermodynamiques

B) Excitation 28
   1. Introduction
   2. Absorption induite par collision
   3. Laser à HF

C) Détection de l'excitation 33
   1. Fluorescence induite par collision
   2. Evolution de l'excitation dans un mélange D_2-Ar
   3. Evolution de l'excitation dans un mélange D_2-CH_4-Ar
   4. Dispositif expérimental

CHAPITRE III - MODELE THEORIQUE 43

A) Introduction 45
B) Hypothèses 49
C) Critique et justification des hypothèses 50
D) Variation du temps de relaxation avec la densité 54
E) Cas des mélanges 57
F) Calcul des Fonctions de distribution de paire : 58
   1. Faibles densités
   2. Fortes densités
   3. Valeur théorique des FDP dans un mélange D_2-Ar
   4. Valeur théorique des FDP dans un mélange à trois corps D_2-CH_4-Ar

CHAPITRE IV - ETUDE DES MELANGES D_2-Ar 71

A) Résultats expérimentaux 73
   1. Mesures effectuées
   2. Variation du temps de relaxation avec la concentration en D_2
   3. Cas limites : D_2 infiniment dilué dans l'Argon
      Interactions D_2-D_2 en matrice Argon

B) Comparaison expérience-modèle théorique 81
1. Comparaison de la fonction $g^*_{D_2\text{-}Ar}$ expérimentale avec la FDP théorique correspondante
2. Comparaison de la fonction $g^*_{D_2\text{-}D_2}$ expérimentale avec la FDP théorique correspondante
3. Conclusion

CHAPITRE V - ETUDE DES MELANGES D_2-CH_4-Ar 89

A) Résultats expérimentaux 90
1. Isochores dans le domaine 150°K-200°K
2. Evolution du transfert V-V avec la concentration en CH_4

B) Comparaison avec le modèle théorique des transferts a priori non résonnants 97
1. Comparaison de $g^*_{D_2\text{-}CH_4}$ expérimentale à 152°K avec la FDP théorique correspondante
2. Influence de la température - Comparaison à 200°K

C) Conclusion 103
1. Transfert V-V dans le gaz
2. Situation dans le liquide

CONCLUSION 109

INTRODUCTION

La connaissance des temps de transfert de l'énergie vibrationnelle est importante pour la compréhension de nombreux processus physico-chimiques. En effet, les temps de relaxation d'énergie vibrationnelle sont généralement longs devant les temps de transfert des énergies électronique, rotationnelle et translationnelle.

Ce sont des temps de relaxation vibrationnelle qui, par exemple, interviennent dans les mécanismes élémentaires des réactions chimiques. En outre, la connaissance des durées de vie des états excités est importante pour la réalisation d'éventuels lasers moléculaires.

La plupart des réactions chimiques ayant lieu en phase liquide, on comprend tout l'intérêt d'une étude des temps de transfert vibrationnel dans les liquides.

Notre étude a consisté à mesurer le temps de relaxation de population vibrationnelle dans des mélanges de liquides moléculaires non polaires (Deutérium-Argon et Deutérium-Méthane-Argon).

La notion de temps de relaxation s'introduit facilement dans le cas d'un système à deux niveaux : les états propres de l'hamiltonien du système sont notés $|0\rangle$ et $|1\rangle$, les valeurs propres associées E_o et E_1. Dans la base $|0\rangle$, $|1\rangle$, l'opérateur densité du système s'écrit :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \rho_{00} + \rho_{11} = 1 \quad \text{et} \quad \rho_{01} = \rho_{10}$$

On considère un système faiblement couplé avec un bain thermodynamique. Il est écarté de sa position d'équilibre ; l'évolution de la matrice densité est alors décrite par les équations suivantes :

$$\frac{d\rho_{oo}(t)}{dt} = -\frac{\rho_{oo}(t)-\rho_{oo}^{eq}}{T_1} \qquad \frac{d\rho_{11}(t)}{dt} = -\frac{\rho_{11}(t)-\rho_{11}^{eq}}{T_1}$$

$$\frac{d\rho_{o1}(t)}{dt} = -\frac{\rho_{o1}(t)}{T_2} \qquad \frac{d\rho_{1o}(t)}{dt} = -\frac{\rho_{1o}(t)}{T_2}$$

T_1 et T_2 sont deux constantes de temps introduites phénoménologiquement. T_1 temps de relaxation longitudinal est relatif aux populations. T_2 temps de relaxation transversal est relatif aux cohérences. T_2 est toujours inférieur à T_1.

Hors équilibre, les termes de population (et donc l'énergie du système) suivent une loi d'évolution exponentielle de constante de temps T_1, temps de relaxation des populations.

Cette décroissance exponentielle n'est en fait qu'une approximation. L'énergie du couplage doit être faible devant les écarts des niveaux d'énergie du système isolé et la mesure de l'énergie du système doit intervenir au bout d'un temps long devant le temps caractéristique d'évolution du couplage (dans un temps court, le système évolue réversiblement). Dans un liquide, ce temps est dans le domaine subpicoseconde [1]. Les temps mesurés au cours de ce travail sont supérieurs à 10µs. L'hypothèse est donc vérifiée théoriquement et expérimentalement dans nos expériences.

Le développement des techniques Laser a permis un certain nombre d'études sur la relaxation vibrationnelle des liquides simples. Le plus souvent, ces études ont été effectuées à une seule température et à une seule densité, que ce soit dans l'azote [2], le monoxyde de carbone [3] ou dans l'azote dopé par CO ou CO_2 [4,5]. Une étude plus complète de l'influence de la température a été effectuée sur l'oxygène dans tout le domaine du liquide saturant [6] et dans les mélanges O_2-N_2 et O_2-Ar.

La compréhension du phénomène en phase liquide nécessite une étude complète du temps de relaxation en fonction de la densité, à une température donnée, du gaz dilué jusqu'au fluide comprimé. Ceci n'a été effectué que pour l'hydrogène [7,8] , le deutérium [9] , l'hydrogène dissous dans l'argon [10] ainsi que pour le dioxyde de carbone (par des méthodes acoustiques)[11] .

Ces résultats montrent une grande dispersion des temps de relaxation de 10µs pour l'hydrogène à 60s pour l'azote. Pour les temps les plus longs (N_2, CO), la désexcitation est purement radiative. Dans les autres cas, le transfert est causé par un couplage collisionnel entre la vibration et les degrés de liberté rotationnels et vibrationnels du bain environnant.

Cette dispersion n'est pas caractéristique de l'état liquide. Elle existe déjà dans le gaz pour les mêmes systèmes et sensiblement dans les mêmes rapports. Il semble, dès lors, raisonnable de scinder le problème en deux parties :

- Le problème à deux corps dans le gaz, qui nécessite un calcul quantique des sections efficaces inélastiques. Le manque d'une connaissance précise des potentiels intermoléculaires d'interaction rend ce calcul très difficile.
- Le problème à N corps qui, lui, est caractéristique du liquide et est responsable de la dépendance en densité du temps de relaxation.

Cette optique, dite des collisions binaires isolées, introduite initialement par Litovitz [11] a permis à Delalande et Gale de développer un modèle théorique interprétant la dépendance en densité du temps de relaxation [12]. Ce modèle calcule essentiellement la fréquence des collisions subies par la molécule excitée en traitant classiquement le mouvement de translation des molécules ; on a dû cependant, dans le cas de H_2, faire intervenir des corrections quantiques à faible densité. Il suppose également, a priori, un transfert d'énergie grand devant l'énergie thermique du milieu.

Le système Deutérium-Argon présente l'avantage d'une comparai-

son théorie-expérience plus immédiate, les corrections quantiques étant peu importantes.

L'intérêt du mélange Deutérium-méthane-argon se situe à un autre niveau. Dans ce mélange peut se produire un transfert résonnant entre le deutérium et le méthane. L'écart énergétique est faible devant l'énergie thermique. Il s'agit donc de tester le modèle dans un domaine où il ne s'applique pas a priori.

Dans le Chapitre I, nous décrirons précisément l'ensemble des processus étudiés.

Dans le Chapitre II, nous montrerons les techniques expérimentales.

Dans le Chapitre III, nous présenterons le modèle théorique.

Enfin, dans les Chapitres IV et V, nous exposerons les résultats concernant les mélanges D_2-Ar et D_2-CH_4-Ar et nous ferons la comparaison théorie-expérience.

REFERENCES

[1] D. Oxtoby, Adv. Chem. Phys. (1980), p. 487.

[2] S.R.T. Bruek et R.M. Osgood, Chem. Phys. Letters, 39 (1976), 568.

[3] N. Legay-Sommaire et F. Legay, Chem. Phys. Letters, 52 (1977) 213.

[4] W.F. Callaway et G.E. Ewing, J. Chem. Phys. 63 (1975) 2842.

[5] C. Manzanares et G.E. Ewing, J. Chem. Phys. Letters, 64 (1979) 1418.

[6] R. Protz et M. Maier, Chem. Phys. Letters, 64 (1979) 27.

[7] C. Delalande et G.M. Gale, Chem. Phys. Letters, 50 (1977) 339.

[8] M. Chatelet, B. Oskengorn, G. Widenlocher, C.R. Acad. Sc. B. 287 (1978) 195.

[9] G.M. Gale et C. Delalande, Chem. Phys. 34 (1978) 2.

[10] C. Delalande et G.M. Gale, J. Chem. Phys. 73 (1980) 1918.

[11] W.N. Madigosky et T.A. Litovitz, J. Chem. Phys. 34 (1961) 489.

[12] C. Delalande et G.M. Gale, J. Chem. Phys. 71 (1979) 4804

CHAPITRE I

DESCRIPTION DES PROCESSUS ÉTUDIÉS

A. THERMALISATION DES ETATS ROTATIONNELS

B. EVOLUTION DE LA POPULATION EXCITEE DANS LES MELANGES D_2-Ar

C. EVOLUTION DE LA POPULATION EXCITEE DANS LES MELANGES D_2-CH_4-Ar

APPENDICE

Dans l'introduction, nous avons considéré le temps de relaxation de population dans le cas d'un système à deux niveaux de vibration. Dans ce chapitre nous allons voir comment tenir compte des niveaux de rotation. Puis nous évoquerons les problèmes dus à l'utilisation des mélanges où de nombreuses voies de désexcitation sont possibles. En effet, chaque espèce chimique peut provoquer le transfert de l'excitation vers la translation (Transfert V-T) ou vers un autre niveau de vibration (transfert V-V).

A. THERMALISATION DES ETATS ROTATIONNELS

Lors de la phase d'excitation du système, nous ne peuplons pas un seul niveau de vibration mais plusieurs niveaux rotationnels déterminés de cet état vibrationnel.

Faut-il considérer la relaxation de chaque niveau de vibration-rotation indépendamment ?

Faut-il tenir compte de toutes les voies de désexcitation possibles d'un niveau de vibration-rotation ?

En effet, un transfert direct de l'énergie de vibration-rotation vers la translation est possible (transfert V→T), mais il peut aussi se produire un transfert vers un niveau rotationnel excité du niveau vibrationnel fondamental, suivi d'un transfert de la rotation vers la translation (transfert V→R,T, puis tranfert R→T).

En fait, le temps de relaxation rotationnel est beaucoup plus court que le temps de relaxation vibrationnel (5 à 6 ordres de grandeurs) [1]. Dans le niveau vibrationnel excité, l'équilibre thermique rotationnel est donc toujours conservé. De même, dans le niveau fondamental, les transferts de la rotation vers la translation sont rapides. On peut donc considérer les niveaux de vibration-rotation globalement et parler de la relaxation du niveau vibra-

tionnel v=1 vers le niveau vibrationnel v=0 du niveau fondamental électronique.

B. EVOLUTION DE LA POPULATION EXCITEE DANS LES MELANGES DEUTERIUM-ARGON

Dans la phase d'excitation, nous peuplons le niveau v=1 du deutérium. La vibration d'une molécule D_2 est désexcitée soit par interaction avec une autre molécule D_2, soit par interaction avec un atome d' Ar. Ces deux possibilités sont représentées par l'équation suivante, où M est une molécule D_2 ou un atome d'Argon.

$$D_2(v=1) + M \longrightarrow D_2(v=0) + M + \Delta E_{cinétique}$$

On appelle k la constante de vitesse de la réaction écrite ci-dessus, définie pour de faibles concentrations en molécules excitées par $\frac{d}{dt}[D_2(v=1)] = -k[D_2(v=1)][M]$. Si k' est la constante de la réaction inverse, le principe de microréversibilité donne $\frac{k}{k'} = \exp(\Delta E/kT)$ où ΔE est l'énergie nécessaire à la réalisation des réactions inverses qui sont endothermiques. Cette énergie vaut environ quelques 1000 cm^{-1} ; aux températures considérées l'énergie thermique est de l'ordre de 100cm^{-1}. On a alors $k/k' \simeq 10^4$ à 10^5.

Les processus inverses de repeuplement du niveau v=1 sont donc négligeables. Nous pouvons alors écrire une loi de décroissance exponentielle de la population excitée, le temps de relaxation τ tenant compte des deux processus de désexcitation possibles.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{D_2-D_2}} + \frac{1}{\tau_{D_2-Ar}}$$

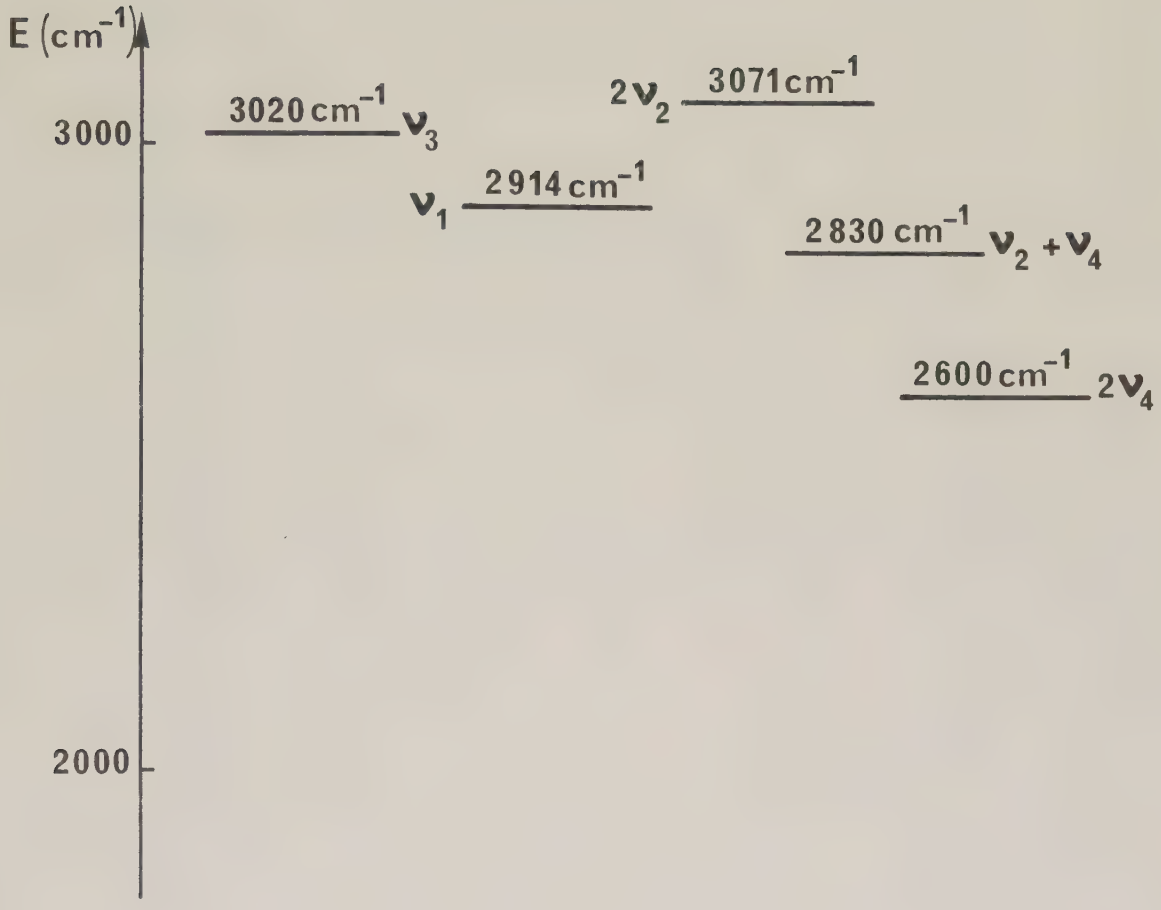


Figure 1 : niveaux d'énergie vibrationnelle du méthane aux environs de 3000 cm^{-1}

C. EVOLUTION DE LA POPULATION EXCITEE DANS LES MELANGES D_2-CH_4-ARGON

Il y a maintenant trois espèces chimiques dans le mélange. Nous excitons toujours le niveau $|v=1\rangle$ du deutérium, mais nous avons une voie de désexcitation supplémentaire due aux interactions entre le deutérium et le méthane. Ce processus est très différent des processus de désexcitation envisagés précédemment car il s'agit d'un transfert vibration-vibration du niveau $|v=1\rangle$ de D_2 vers un niveau vibrationnel excité du méthane. En effet, le méthane possède cinq niveaux d'énergie vibrationnelle aux alentours de 3000 cm^{-1}; le plus résonnant avec le niveau v=1 de D_2 (2993cm^{-1}) est un niveau correspondant à la vibration ν_3 qui se trouve à 3020 cm^{-1} [2] (voir figure). Nous pouvons résumer les processus possibles par les équations suivantes :

$$D_2(v=1) + M \longrightarrow D_2(v=0) + M + \Delta E_{cinétique} \quad \text{(Transfert V-T)}$$

$$D_2(v=1) + CH_4(\nu_3=0) \xrightarrow[\text{très rapide}]{} D_2(v=0) + CH_4(\nu_3=1) + \Delta E_v \quad \text{(Transfert V-V)}$$

$$CH_4(\nu_3=1) + M \longrightarrow CH_4(\nu_3=0) + M + \Delta E_{cinétique} \quad \text{(Transfert V-T)}$$

Dans les mélanges étudiés, les concentrations en CH_4 sont de l'ordre du ppm. On peut donc négliger tous les processus non résonnants faisant intervenir CH_4. Le symbole M sera donc soit une molécule de D_2 soit un atome d'Argon. En fait la désexcitation du deutérium par le méthane met en jeu un nombre plus important de réactions élémentaires ; il faut notamment tenir compte du transfert V-V résonnant inverse. Le traitement complet de ces réactions est effectué en appendice. Il montre que seules les réactions écrites ci-dessus déterminent le temps de relaxation du système.

Ceci peut-être justifié simplement en considérant un ordre de grandeur des temps de relaxation intervenant. Les constantes de désexcitation V-T du méthane dans l'argon gazeux sont de l'ordre de 0,3μ sec^{-1} $torr^{-1}$ [3], ce

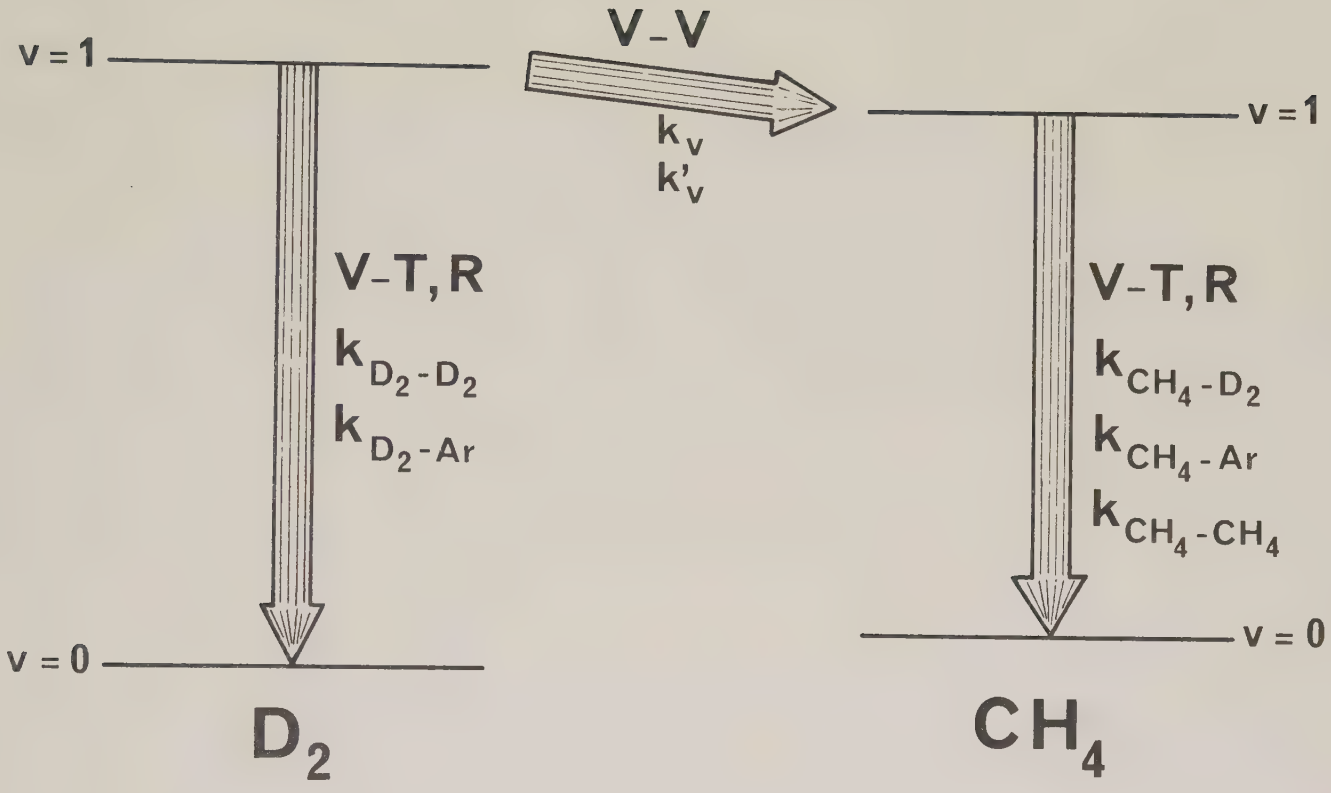


Figure 2 : schéma représentatif des deux voies de désexcitation possible du deutérium dans un mélange D_2 - CH_4 - Ar

qui donne des temps de relaxation de l'ordre de 10^{-11}s par extrapolation linéaire en phase liquide dans les conditions de l'expérience. Les temps de relaxation mesurés les plus courts valent 60 µs. Le transfert V-T du méthane est donc beaucoup plus rapide que tous les autres processus mis en jeu. La phase d'évolution lente imposant son temps d'évolution au système, nous observons le temps de relaxation dû au transfert V-V et aux transferts V-T (D_2-D_2 et D_2-Ar). Le transfert résonnant inverse n'a pas le temps de se produire, le niveau ν_3=1 du méthane étant désexcité pratiquement instantanément par transfert V-T.

Les ordres de grandeur des temps de relaxation vus plus haut montrent également que la rapidité du transfert V-T du méthane nous permet de ne pas saturer la transition du deutérium vers le méthane ce qui aurait provoqué une évolution non exponentielle de la population excitée.
Nous pouvons dès lors écrire :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{V-T}} + \frac{1}{\tau_{V-V}}$$

τ_{v-t} dépend des transferts V-T : désexcitation du deutérium par lui-même ou par l'Argon

τ_{v-v} dépend du transfert V-V du deutérium vers le méthane.

Dans ce chapitre nous avons vu que du point de vue de la relaxation nous pouvions traiter globalement les niveaux de vibration-rotation ; néanmoins, dans les mélanges, le temps de relaxation se présente sous la forme d'une somme de plusieurs termes, chaque terme caractérisant un processus de désexcitation. L'étude expérimentale a pour but d'isoler et d'étudier ainsi chaque terme.

APPENDICE

Dans un mélange D_2, CH_4, Argon les transferts d'énergie peuvent être représentés par les équations suivantes

$$D_2^* + D_2 \xrightarrow{k_{D_2-D_2}} D_2 + D_2 + \Delta E_{VT,R}$$

$$D_2^* + Ar \xrightarrow{k_{D_2-Ar}} D_2 + Ar + \Delta E_{VT,R}$$

Ces équations décrivent les transferts V-T du deutérium. Les processus inverses sont négligés, ainsi que la désexcitation de D_2 par la translation de CH_4 qui est négligeable devant le transfert V-V résonnant suivant :

$$D_2^* + CH_4 \underset{k'_v}{\overset{k_v}{\rightleftharpoons}} D_2 + CH_4^* + \Delta E_{V-V}$$

suivi de la désexcitation V-T de la vibration de CH_4 par la translation des autres molécules.

$$CH_4^* + D_2 \xrightarrow{k_{CH_4-D_2}} CH_4 + D_2 + \Delta E_{VT,R}$$

$$CH_4^* + Ar \xrightarrow{k_{CH_4-Ar}} CH_4 + Ar + \Delta E_{VT,R}$$

$$CH_4^* + CH_4 \xrightarrow{k_{CH_4-CH_4}} CH_4 + CH_4 + \Delta E_{VT,R}$$

Les astérisques désignent les espèces excitées ; les ΔE sont les énergies transmises à la translation, les k les constantes de transfert qui dépendent éventuellement de la densité et des concentrations molaires.

Tant que la concentration en CH_4 demeure faible et que les taux d'excitation du deutérium sont petits, les mécanismes écrits sont prédominants.

Dans le cas de concentrations en molécules excitées petites, les équations d'évolution du système s'écrivent :

$$\frac{d[D_2^*]}{dt} = -\left(k_{D_2-D_2}[D_2] + k_v[CH_4] + k_{D_2-Ar}[Ar]\right)[D_2^*] + k'_v[D_2]\,[CH_4^*] \qquad (1)$$

$$\frac{d[CH_4^*]}{dt} = k_v[D_2^*][CH_4] - \left(k'_v[D_2] + k_{CH_4-D_2}[D_2] + k_{CH_4-Ar}[Ar] + k_{CH_4-CH_4}[CH_4]\right)[CH_4^*] \qquad (2)$$

Les transferts V-T du méthane sont très rapides ; la population du niveau excité de CH_4 est presque immédiatement transférée vers le niveau fondamental. Faisons l'hypothèse qui consiste à négliger le terme de repeuplement du niveau excité de D_2. Nous découplons ainsi les équations et nous trouvons :

$$[D_2^*] = [D_2^*]_{t=0}\; e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau} = k_{D_2-D_2}[D_2] + k_{D_2-Ar}[Ar] + k_v\,[CH_4]$$

et

$$\frac{d[CH_4^*]}{dt} + k_{CH_4-M}\,[M]\,[CH_4^*] = k_v\,[D_2^*]_{t=0}\,[CH_4]\,e^{-\frac{t}{\tau}}$$

où M peut être D_2, CH_4 et Ar.

En supposant toujours que $k_{CH_4-M}[M] \gg \frac{1}{\tau}$ (le transfert V-T se fait plus rapidement que tous les autres processus), au premier ordre on trouve la population de CH_4 excité

$$[CH_4^*] = \frac{k_v[CH_4][D_2^*]_{t=0}}{k_{CH_4-M}\,[M]}$$

nous pouvons évaluer les deux termes de l'équation d'évolution de $[D_2^*]$. k_v vaut environ $10^9 s^{-1}$ (résultat de nos mesures), k_{CH_4-M} est lui de l'ordre de $10^{11} s^{-1}$ [3]. Les mélanges étudiés sont tels que $[CH_4] \simeq 10^{-6}$ et $[D_2] \simeq 10^{-2}$; le taux d'excitation du deutérium étant de l'ordre de 10^{-5} dans nos expériences nous avons donc $[D_2^*]_{t=0} \simeq 10^{-7}$. Finalement nous obtenons $[CH_4^*] \simeq 10^{-15}$.

Le premier terme de l'équation (1) vaut environ $10^{-4} s^{-1}$ le terme de repeuplement valant lui $10^{-8} s^{-1}$. L'hypothèse $k_{CH_4-M}[M] \gg \frac{1}{\tau}$ est également vé-

rifiée ($10^{11}_{*} >> 10^{3}$). Il n'y a pas, d'autre part, saturation du transfert V-V : $\frac{[CH_4]}{[CH_4]} = 10^{-9}$. La population excitée de D_2 va évoluer avec la constante de temps τ

$$\frac{1}{\tau} = k_{D_2-D_2}[D_2] + k_{D_2-Ar}[Ar] + k_v[CH_4]$$

transfert V-T transfert V-V

Remarque : Le système d'équations couplées peut se résoudre exactement en cherchant une solution du type $[D_2^*] = A_1\, e^{-\lambda_1 t} + A_2\, e^{-\lambda_2 t}$ [4],[5].

On trouve $\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}\left[R_1 \pm (R_1^2 - 4\,R_2)^{1/2}\right]$

avec $R_1 = k_{D_2-D_2}[D_2]+k_{D_2-Ar}[Ar]+k_v[CH_4]+k'_v[D_2]+k_{CH_4-M}[M]$

$$R_2 = \left(k_{D_2-D_2}[D_2]+k_{D_2-Ar}[Ar]+k_v[CH_4]\right)k_{CH_4-M}[M]+k'_v[D_2]\left(k_{D_2-D_2}[D_2]+k_{D_2-Ar}[Ar]\right)$$

Si on suppose le transfert V-T du méthane beaucoup plus rapide que tous les autres processus, $k_{CH_4-M}[M]$ est grand devant tous les autres termes. On a alors

$$R_1 \simeq k_{CH_4-M}[M]$$

$$R_2 \simeq k_{CH_4-M}[M]\left(k_{D_2-D_2}[D_2]+k_{D_2-Ar}[Ar]+k_v[CH_4]\right)$$

et $R_2 << R_1$

finalement on obtient : $\lambda_1 \simeq k_{CH_4-M}[M]$

$$\lambda_2 \simeq k_{D_2-D_2}[D_2] + k_{D_2-Ar}[Ar] + k_v[CH_4]$$

Il y a donc composition d'une évolution à haute fréquence (λ_1) inobservable et une évolution à basse fréquence (λ_2) qu'on peut étudier.

REFERENCES

[1] C.G. Sluigter, H.F.P. Knapp, J.J.M. Beenaker, Physica 30 (1964) 745

[2] Herzberg, Infrared and Raman Spectra (Van Nostrand)

[3] J.P. Martin, Communication personnelle

[4] W.F. Callaway, G.E. Ewing, J.Chem.Phys., 63 (1975) 2842

[5] W.A. Roser, R.D. Sharma, E.T. Gerry, J.Chem.Phys., 54 (1971) 1196

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

A. CRYOSTAT OPTIQUE DE HAUTE PRESSION

1. Cuve haute-pression
2. Système de refroidissement
3. Alimentation en gaz de la cuve
4. Déroulement des opérations thermodynamiques

B. EXCITATION

1. Introduction
2. Absorption induite par collision
3. Laser à HF

C. DETECTION DE L'EXCITATION

1. Fluorescence induite par collision
2. Evolution de la population excitée dans un mélange D_2-Ar
3. Evolution de la population excitée dans un mélange D_2-CH_4-Ar
4. Dispositif expérimental

Notre mesure du temps de relaxation se fait en deux temps. Dans un premier temps nous peuplons légèrement le premier niveau vibrationnel excité du deutérium. Cette première phase, de durée brève devant le temps de relaxation, est décrite dans la partie B. Dans un deuxième temps, nous étudions le dépeuplement de ce niveau par des méthodes optiques ; cette deuxième phase de la mesure est décrite dans la partie C.

Le fluide considéré est enfermé dans un cryostat optique de haute pression que nous décrirons dans la partie A.

A. CRYOSTAT OPTIQUE DE HAUTE-PRESSION

Notre étude du temps de relaxation vibrationnel dans les fluides moléculaires a été menée dans l'esprit suivant : comparer la situation du liquide à celle du gaz dilué ; pour cela il était nécessaire d'étudier l'effet de densité depuis le gaz dilué jusqu'au liquide le plus fortement comprimé. Nous avons dû réaliser un cryostat optique satisfaisant à deux exigences contradictoires : il doit pouvoir supporter de fortes pressions tout en conservant une grande ouverture optique nécessaire à la bonne observation du fluide (notamment dans le gaz dilué).

Ce cryostat est constitué d'une enceinte à vide dans laquelle se trouve une cuve haute-pression qu'on refroidit.

1. Cuve haute-pression

La cuve haute-pression se présente sous l'aspect d'un bloc parallèlépipédique de Bronze-Beryllium de dimensions 80 x 80 x 65 mm. Ce bloc est percé sur cinq de ses faces. Dans les faces latérales ont été aménagées les fenêtres nécessaires à l'excitation du fluide et à l'observation de sa désexcitation. Le système de fermeture de ces fenêtres est représenté figure 1. Un joint en Indium permet de coller le hublot (Ø = 10mm) en saphir à son support

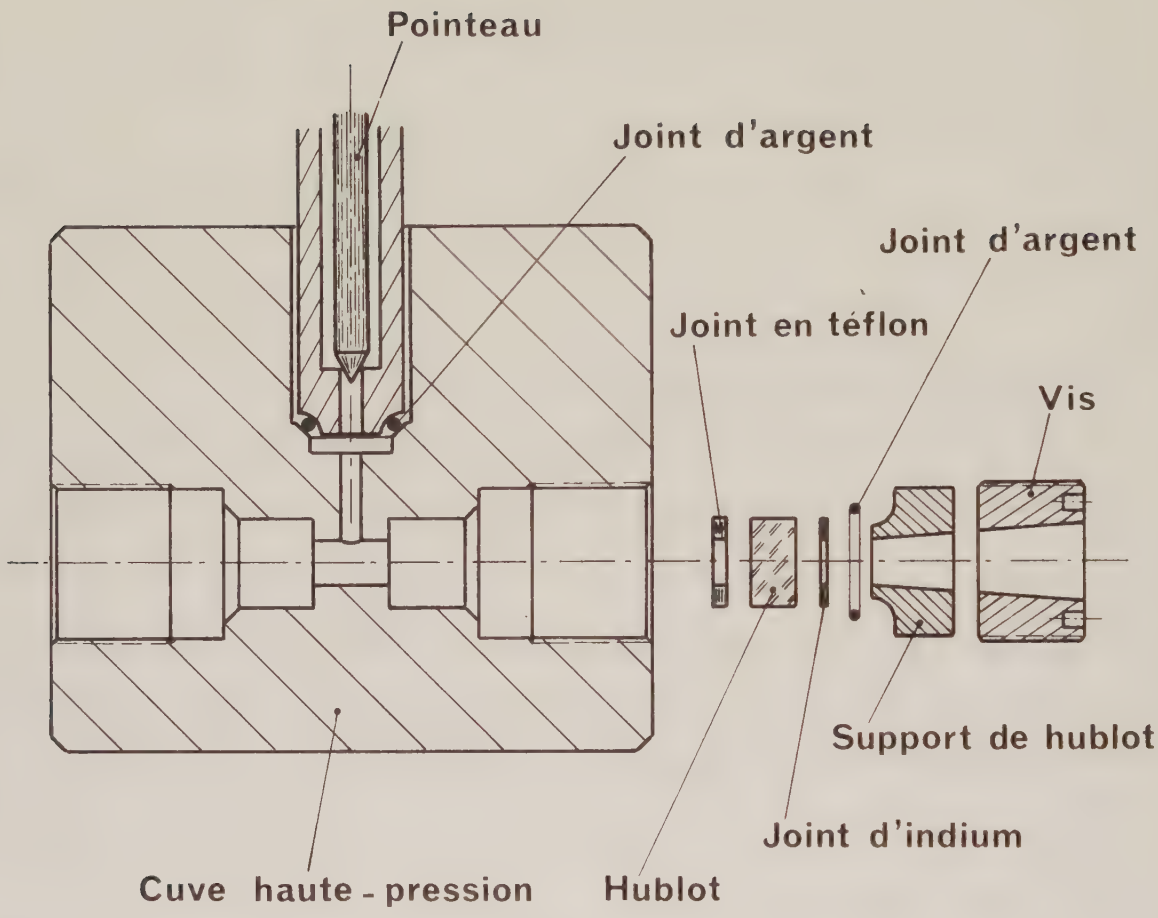


Figure 1 : Cuve haute pression

Le hublot est maintenu contre ce support par un joint en téflon ; ce joint évite le décollement du hublot à pression inférieure à la pression atmosphérique. Un joint annulaire en argent recuit, écrasé entre le corps de la cuve et le support du hublot par serrage de la vis, assure l'étanchéité de la cuve.

La face supérieure de la cuve est percée d'une ouverture qui permet l'introduction du fluide et le pompage de la cuve. Le siège de la vanne commandant cette ouverture est monté directement sur la cuve, l'étanchéité du montage étant assurée par un joint d'argent. Cette vanne peut être fermée en descendant un cône en acier inox commandé depuis l'extérieur de l'enceinte à vide. On peut ainsi emprisonner un volume de fluide de l'ordre du centimètre cube. Nous avons pu obtenir avec ce nouveau type de cuve haute-pression une étanchéité jusqu'à des pressions de l'ordre de 1500 bars qui sont nécessaires à l'étude de mélanges contenant de l'Argon, fluide assez peu compressible , avec une bonne dynamique en densité [1]. L'ouverture optique est de 30°.

2. Système de refroidissement

La cuve haute-pression est refroidie par contact avec un échangeur à écoulement continu d'azote liquide CRCS AIR LIQUIDE. La température déterminée par une diode GaAs étalonnée est stabilisée par un système de régulation électronique RD4300 AIR LIQUIDE à l'aide d'une résistance chauffante.

La mesure de température se fait au niveau de la cuve à l'aide d'une résistance de platine étalonnée.

Nous avons une incertitude sur les températures de l'ordre de 0,5°K.

3. Alimentation en gaz de la cuve

Le mélange à étudier est préparé pour toute la durée d'une expérience et stocké dans le récipient A de la figure 2 (bouteille de 5 litres) sous une pression de l'ordre de 60 bars. Nous sommes ainsi sûrs de travailler avec des concentrations fixes de constituants.

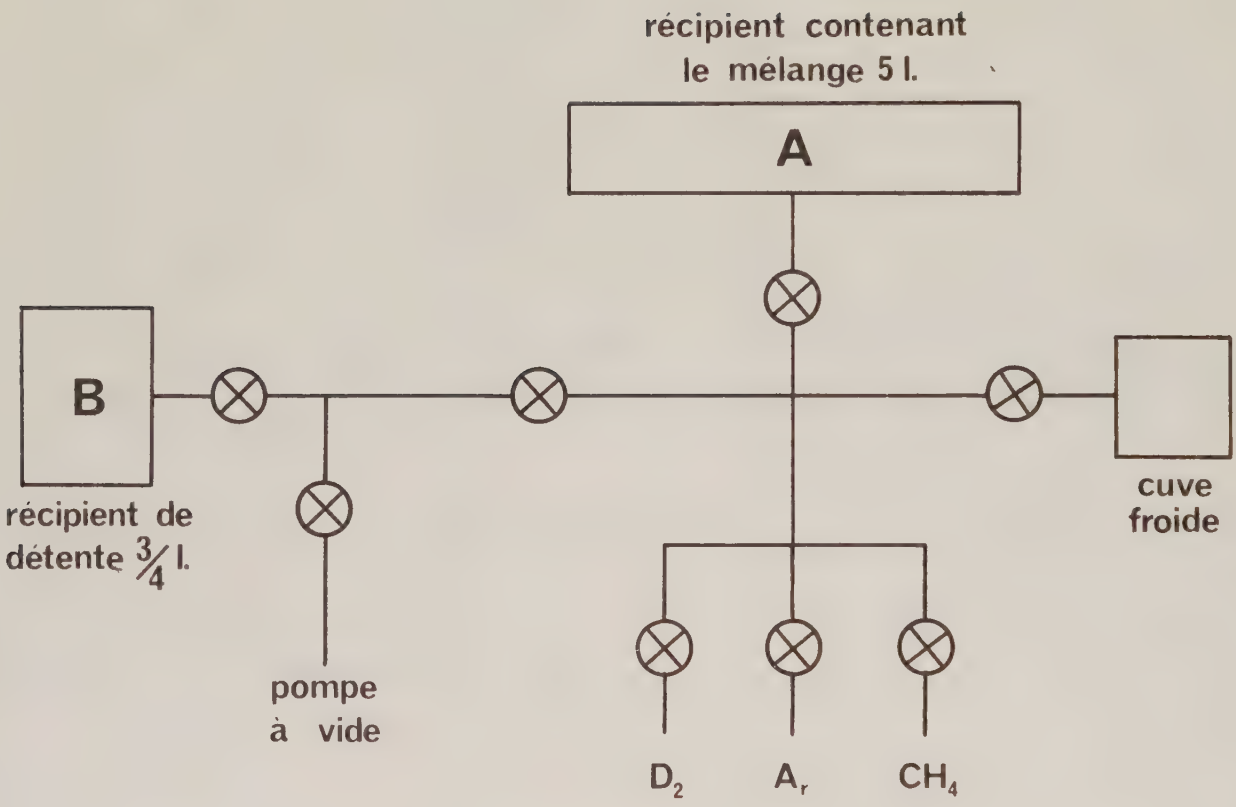


Figure 2 : circuit d'alimentation en gaz de la cuve H.P.

Dans toutes les manipulations de gaz que nous avons eues à faire, nous avons constamment eu le souci d'éviter l'introduction d'impuretés,que ce soit en effectuant le mélange ou en remplissant la cuve. Avant chaque manipulation il était nécessaire de procéder à des pompages répétés et au balayage du circuit par l'Argon, le remplissage de la cuve n'étant effectué qu'après un rinçage par le mélange lui-même. Hors fonctionnement, le circuit d'alimentation et la cuve restent sous atmosphère d'Argon à une pression supérieure à la pression atmosphérique afin d'éviter toute introduction parasite d'air.

4. Déroulement des opérations thermodynamiques

Au début de chaque série de mesures du temps de relaxation, le mélange contenu dans le récipient A est condensé dans la cuve à des températures variant entre 90°K et 145°K. La cuve est alors fermée à l'aide d'une vanne commandée de l'extérieur, et ceci au sein même du fluide, enfermant une masse déterminée de fluide. La cuve est ensuite chauffée par pas aux températures souhaitées pour les mesures de temps de relaxation. Grâce à ce système de fermeture, pendant le réchauffement la compression du fluide se fait automatiquement sur un volume constant donc avec une densité constante du liquide. Ce procédé est en plus très pratique lorsqu'on considère des mélanges car leur composition ne risque pas d'être modifiée au cours des opérations de compression.

A la fin de chaque série de mesures on a déterminé pour une densité donnée de fluide le temps de relaxation à diverses températures (typiquement de 150 à 200°K). Lorsque le domaine de températures souhaité a été exploré, le mélange enfermé dans la cuve est détendu à la température ambiante dans le

volume B de la figure 2 ; la mesure de la pression dans ce récipient donne la densité du fluide à une précision supérieure à 1 %. Ce volume a été préalablement étalonné en y détendant un gaz de densité connu (Argon au point triple) [1]. A chaque nouvelle série de mesure on fait varier le paramètre densité en changeant soit la température de remplissage, soit la pression de remplissage de la cuve.

B. EXCITATION

1. Introduction

Nous voulons peupler le premier niveau vibrationnel excité (v=1) du niveau électronique fondamental de D_2. Ce niveau est non peuplé à la température ambiante puisqu'il se situe à 2993 cm^{-1} [2].

La molécule de D_2, homonucléaire, ne possède pas de moment dipolaire ; par conséquent la transition de v=0 vers v=1 est interdite dans l'approximation dipolaire électrique.

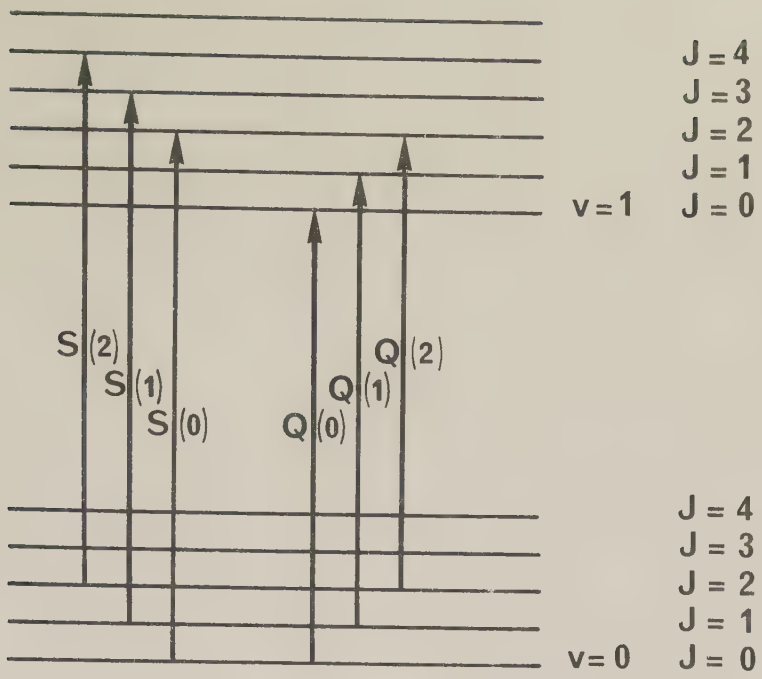
En fait comme nous considérons un fluide assez dense, il y a quand même une possibilité d'excitation par transition dipolaire électrique [3].

2. Absorption induite par collision

Une molécule de deutérium peut entrer en collision avec une autre molécule M (D_2, CH_4, Ar) ou avec les parois de la cuve. Pendant la durée de la collision il y a induction d'un moment dipolaire, donc possibilité d'absorption d'un photon par la molécule de deutérium. Le processus peut être résumé ainsi :

$$D_2\ (v=0) + M + h\nu \longrightarrow D_2^*(v=1) + M$$

Le spectre d'absorption induit par collision du deutérium en solution dans l'Argon liquide a été étudié expérimentalement par Ewing et Trajmar [4]. La figure 3 montre le spectre d'absorption obtenu ; il présente des bandes



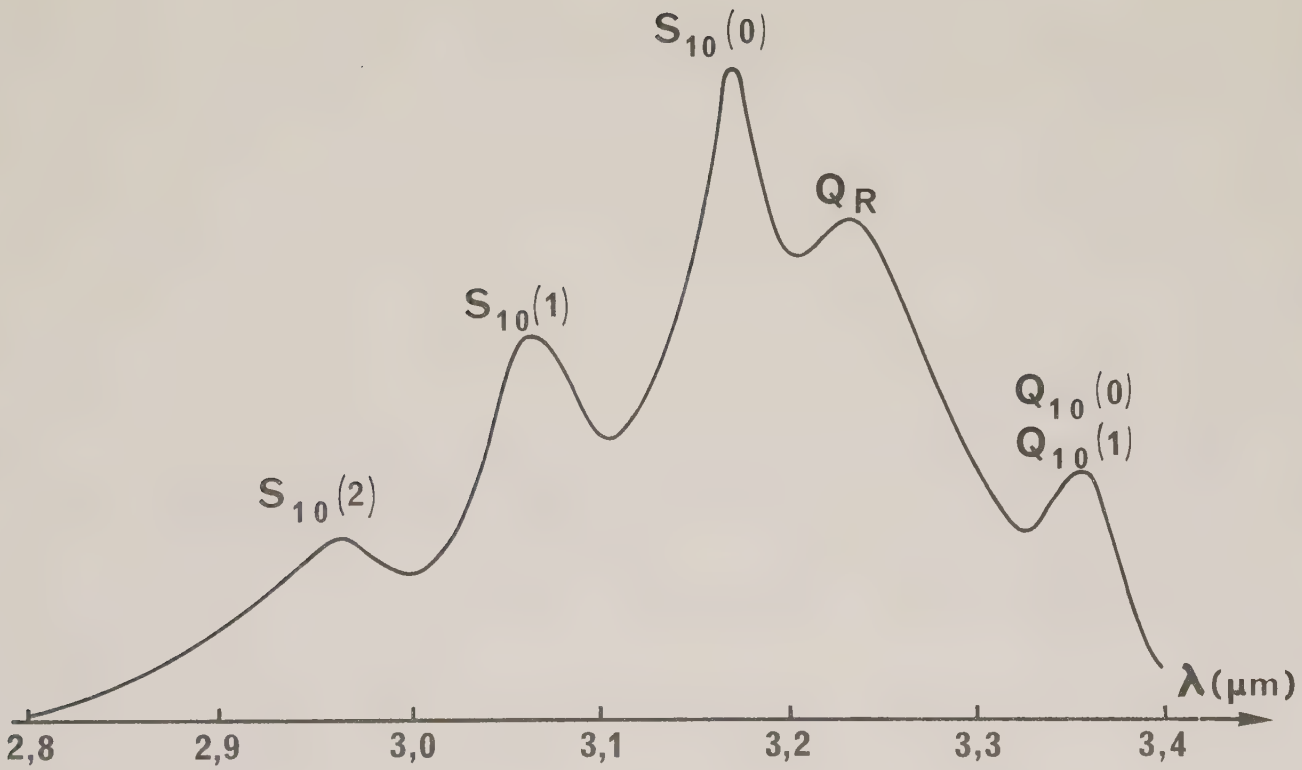


Figure 3 : spectre d'absorption induit par collision de D_2 en solution dans l' Argon liquide reproduit qualitativement d'après EWING. Spectre réalisé à 87°K dans une cuve de longueur 50cm pour une concentration en D_2 de 2,6 %.
Les raies sont identifiées par rapport aux données Raman dans le D_2 pur.

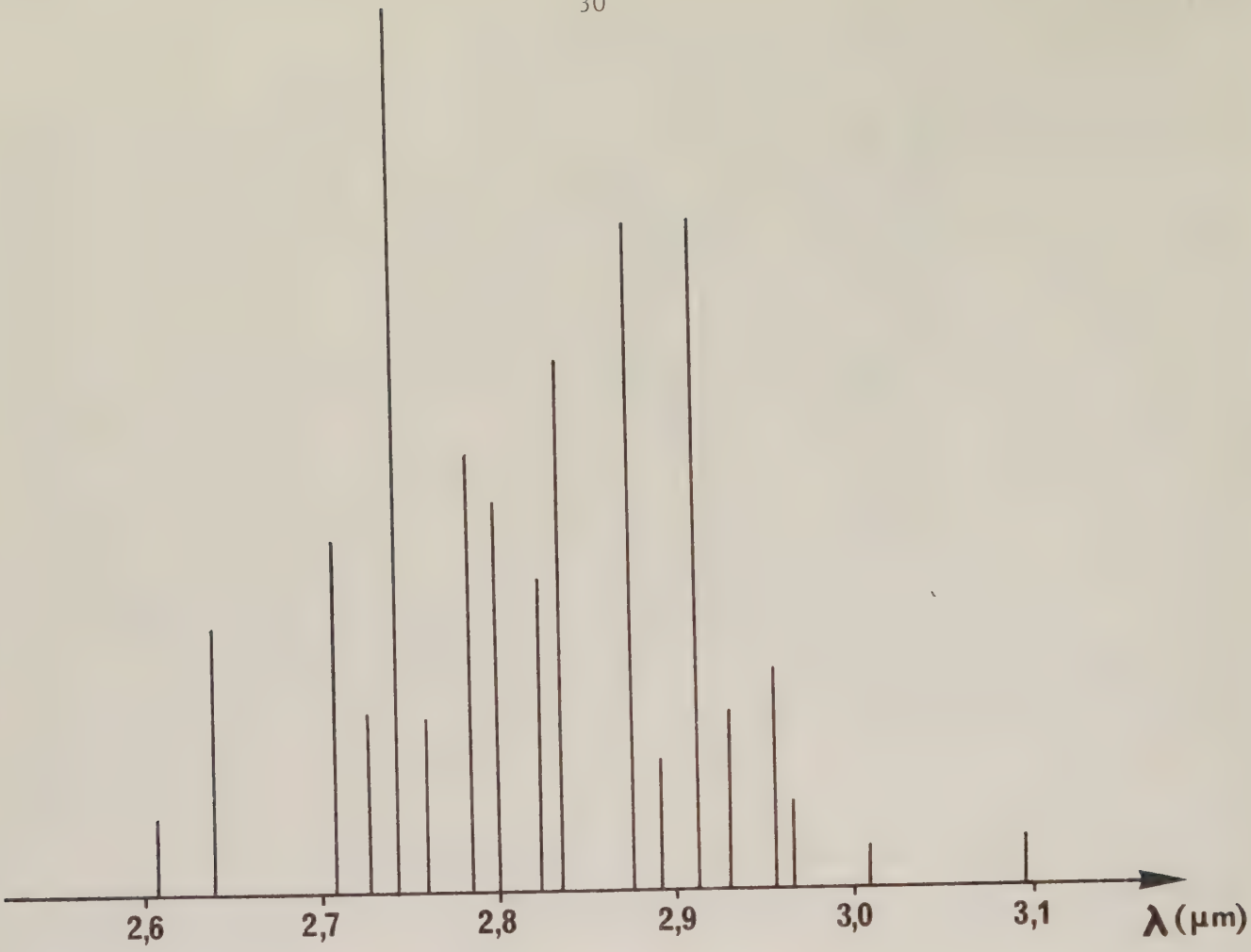


Figure 4 : Spectre dulaser à HF

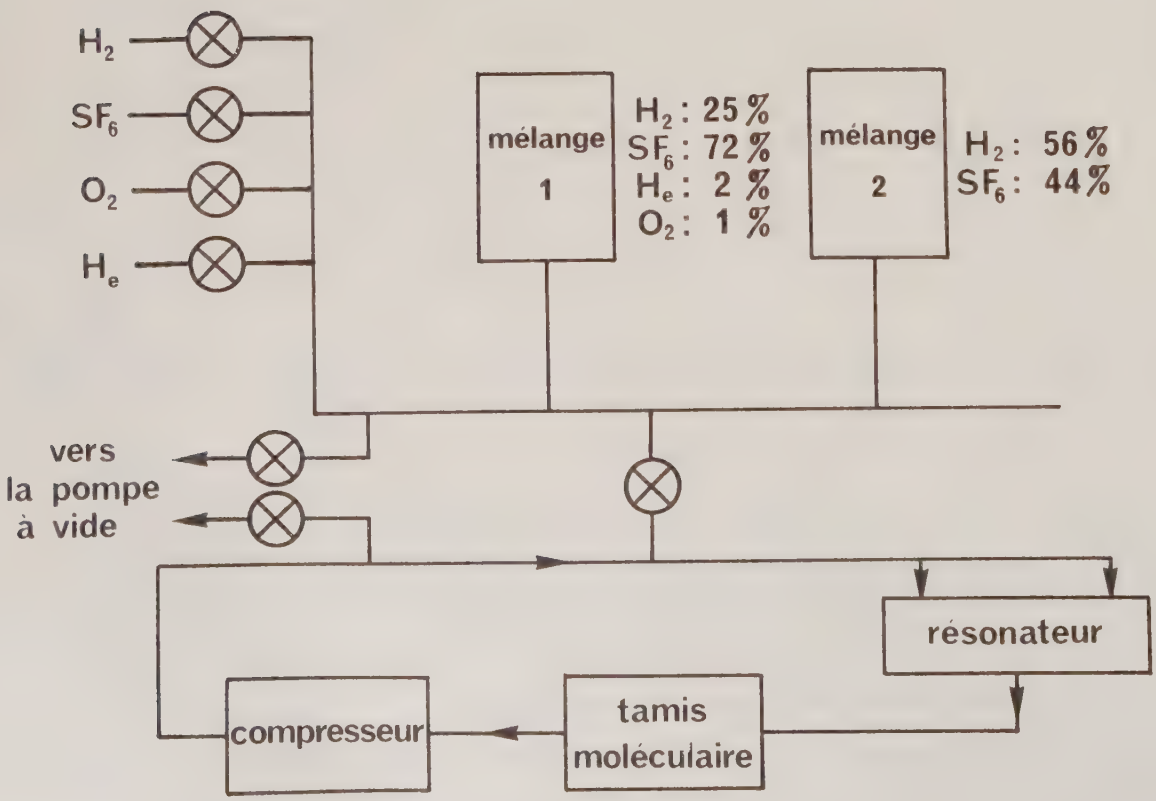


Figure 5 : Circulation des gaz dans la laser à HF

d'absorption de deux types :

- Des bandes étroites ($20cm^{-1}$) qui correspondent aux transitions de vibration-rotation calculées dans le gaz. Ceci montre que la rotation de D_2 est parfaitement libre dans une solution d'Argon.

- Des bandes larges ($100cm^{-1}$) qui proviennent de la combinaison de la vibration avec la translation de D_2 prisonnier dans une cage de solvant. Les coefficients d'absorption sont de l'ordre de $0,1cm^{-1}$, vers le point d'ébullition, pour 10 % de D_2.

Le spectre lumineux fourni par un laser chimique à HF (2,6 µm à 3,1µm) nous permet d'atteindre les raies S_{01} (2) et S_{01} (1) du spectre d'absorption et de peupler les états $|v=1\ J=4\rangle$ et $|v=1\ J=3\rangle$ du deutérium.

3. Laser à HF

Le laser se compose d'une double tête LUMONICS (modèle K 202) à décharge transverse. Les deux capacités de 0,015µF sont chargées sous une tension de 40 kV. Le mélange 1 de gaz dont la pression et la composition ont été optimisées est excité par la décharge électrique, produisant HF dans un état excité (sont ainsi peuplés des états excités jusqu'à v=3). On obtient une impulsion lumineuse de 300ns possédant une énergie d'environ 300 mJ pour une énergie de 24 J délivrée par le circuit électrique.

La pression optimale de fonctionnement du mélange de gaz est de 60 mm de Hg, sa composition optimale est la suivante : 25 % H_2, 72 % SF_6, 2 % He qui rend la décharge plus homogène, 1 % O_2 qui limite le dépôt de soufre dans la cavité optique [5].

Le spectre de l'impulsion lumineuse obtenue possède des longueurs d'ondes allant de 2,6 à 3,1 µm ; il est représenté sur la figure 4.

SF_6 coûtant relativement cher, il est recyclé après passage dans la cavité laser. Pour cela nous assurons une circulation de gaz à l'aide d'un

compresseur à membrane de téflon KNF N1400 qui nous donne un débit de 300 litres par minute. Un tamis moléculaire 5A à grande surface permet de piéger l'HF formé au cours de la réaction chimique qui, s'il était réintroduit dans la cavité laser, absorberait le rayonnemement produit.

Cette circulation de gaz nous impose une cadence de tir de 1/2 Hz ; en effet un taux de répétition plus élevé entrainerait une perte en énergie du fait de la mauvaise évacuation du HF formé.

Un mélange de complément (mélange 2 de la figure 5) composé de 56 % d'hydrogène et de 44 % de SF_6 permet de remplacer en cours de fonctionnement l'hydrogène et l'hexafluorure de soufre consommés par la réaction chimique.

Pour améliorer les propriétés optiques du faisceau (notamment la divergence), nous utilisons une cavité résonante instable. Le laser à HF est un laser à gaz à gain élevé (typiquement 0,1-1 cm^{-1}) ; plusieurs auteurs ont montré la possibilité de réduire la divergence et d'empêcher les oscillations parasites dans ce type de laser par utilisation de résonateurs instables [6,7,8]. Notre cavité instable est une cavité plan convexe. Le miroir de sortie est un miroir sphérique en fluorine de diamètre D=5cm de rayon de courbure R=3m traité or uniquement sur un diamètre d_2=14mm.

La distance qui sépare les deux miroirs est L = 150 cm.

Dans une cavité plan convexe le grandissement s'écrit $M = \frac{2L}{R} + 2\left[L(1+\frac{L}{R})/R\right]^{1/2} + 1$ où R est le rayon de courbure du miroir convexe [9]. Notre cavité possède un grandissement M = 3.7.

Le résonateur doit éviter l'apparition d'oscillations parasites en diminuant le gain. Il faut que le mode d'oscillation remplisse tout la section du milieu excité afin qu'il n'y ait pas de région où le gain dépasse le seuil d'oscillation parasite. Dans l'approximation géométrique il suffit pour cela que $Ma_2 = D$; le diamètre de sortie du faisceau D doit coïncider avec le diamètre d du milieu excité par la décharge [9].

Le nombre d'aller et retour effectués avant d'atteindre la limite de diffraction vaut $n = \frac{1}{\ln M} \ln \frac{D^2(M-1)}{4\ L\ M\lambda} \simeq 3$.

Nous avons ainsi obtenu une divergence inférieure à 0,3 mrd. Le faisceau laser est ensuite focalisé dans la cuve où il a un diamètre d'environ 2mm.

C. DETECTION DE L'EXCITATION

1. Fluorescence induite par collision

Il s'agit du processus réciproque de l'absorption induite par collision. Il est symbolisé ainsi : $D_2^* + M \longrightarrow D_2 + M + h\nu$

Le spectre de fluorescence du deutérium est représenté figure 7 [10]. Les bandes $Q_{10}(o)$, $Q_{10}(1)$ correspondant à $\Delta J=0$, les bandes $Q_{10}(2)$ et $Q_{10}(3)$ correspondant à $\Delta J = -2$ ont été identifiées.

Le spectre de fluorescence induite par collision ne fait pas intervenir les mêmes niveaux d'énergie rotationnelle que le spectre d'absorption ; il est donc légèrement décalé par rapport à celui-ci vers les grandes longueurs d'ondes. Nous pouvons par un jeu de filtres séparer la fluorescence

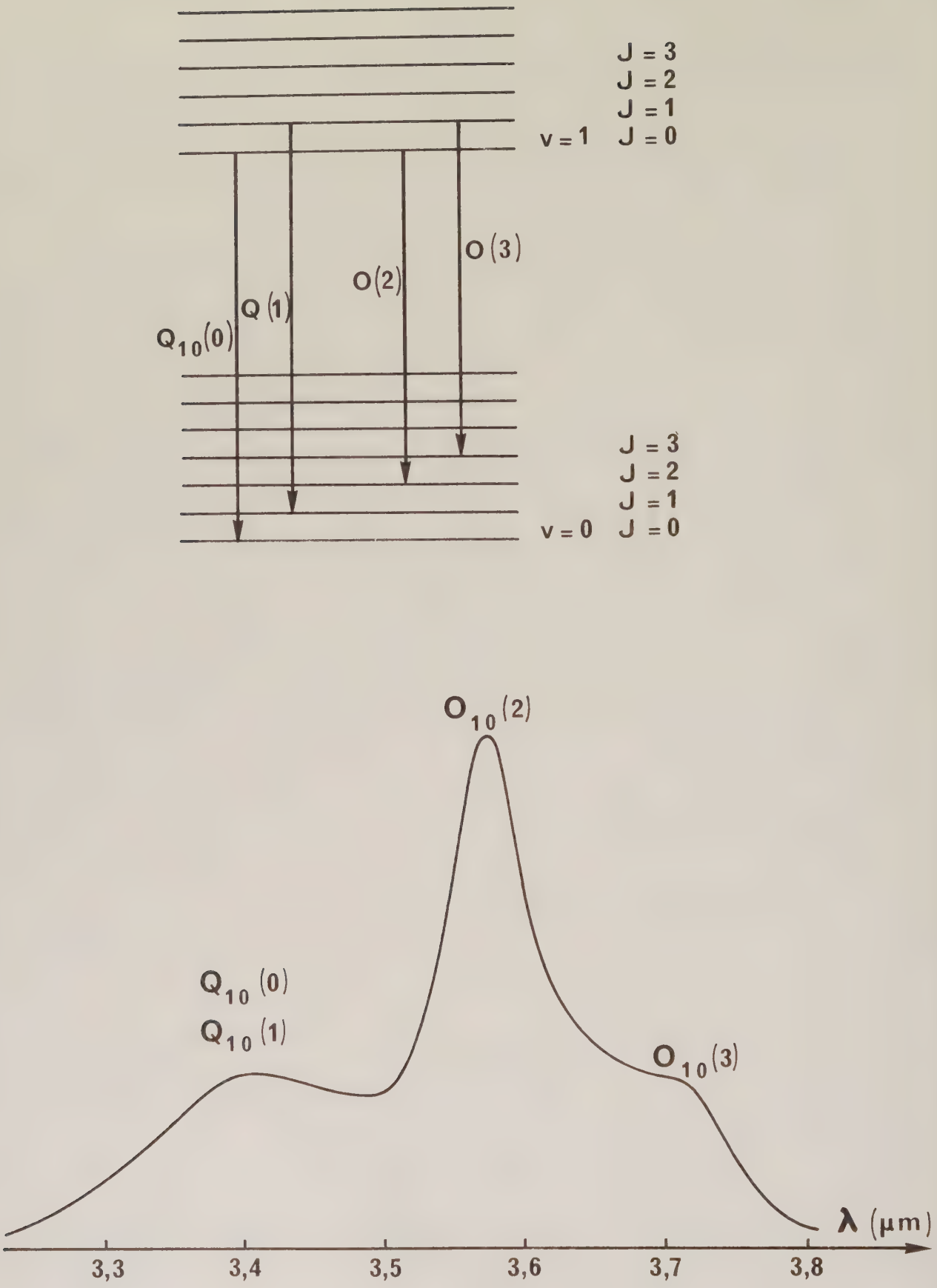


Figure 7 : Spectre de fluorescence induite par collision du deutérium reproduit d'après Delalande et Gale [10].

de l'excitation, et suivre l'évolution de la population excitée.

2. Evolution de la population excitée dans un mélange D_2-Argon

Après excitation nous obtenons les états de vibration-rotation $|v=1\ J=3\rangle$ et $|v=1\ J=4\rangle$. Nous avons vu au chapitre I que nous pouvions considérer les niveaux de vibration-rotation globalement et parler de la relaxation du niveau v=1 vers v=0. La désexcitation du niveau vibrationnel excité (v=1) se produit sous l'effet des interactions moléculaires et radiatives. Il y a compétition entre la désexcitation intermoléculaire et la désexcitation purement radiative. La durée de vie radiative du niveau v=1 ($T_{rad} \simeq 100$ s estimé à partir de la largeur de raie) est suffisamment longue pour ne pas affecter le caractère intermoléculaire de la relaxation $\left(\tau = \left(\frac{1}{T_{rad}} + \frac{1}{T_{int}}\right)^{-1}\right.$ varie de $\left.20\mu s \text{ à } 1 \text{ ms}\right)$; cependant elle est suffisamment courte pour que la fraction de photons émis, bien que faible, soit observable par des techniques standard de détection I.R.

L'évolution de la population excitée est décrite par une loi de décroissance exponentielle : $n(t) = n(t=0)\ e^{-\frac{t}{\tau}}$

La constante τ tient compte de tous les canaux de désexcitation possibles.

Cependant un certain nombre de précautions doivent être prises expérimentalement, pour observer cette décroissance exponentielle.

- Nous avons vu que nous pouvions négliger les processus inverses (transferts de la translation vers la vibration) qui tendraient à repeupler le niveau v=1.

- un autre processus de repopulation de $|v=1\rangle$ doit être évité : si la concentration en molécule excitée est trop grande, il peut se produire une excitation non négligeable du niveau vibrationnel $|v=2\rangle$ suivant la réaction endothermique.

$$D_2^* + D_2^* \longrightarrow D_2^{**} + D_2 \quad (+ 111\ cm^{-1} \text{ du fait de l'anharmonicité}).$$

Ce processus peut se répéter et produire D_2 dans des niveaux de plus en plus excités. La désexcitation de ces niveaux repeuple v=1 suivant des processus du type :

$$D_2^{**} + D_2 \longrightarrow D_2^* + D_2^* + E_{cinétique}$$

ce qui entraîne une altération du temps mesuré qui dépend du nombre de molécules de deutérium excitées [11,12].

Avec une énergie de 300 mJ apportée par l'impulsion laser, un coefficient d'absorption de l'ordre de $0,1 cm^{-1}$, une longueur de cuve d'environ 1cm, nous obtenons une population excitée typiquement de 10^{18} molécules par cm^3 soit une proportion avoisinnant 10^{-4}. En maintenant le taux d'excitation à cet ordre grandeur nous avons évité ces problèmes de transferts V-V parasites : le temps de relaxation était indépendant de la puissance laser dans la gamme où nous travaillions.

- Un autre problème délicat à résoudre est l'élimination des transferts V-V du deutérium vers une molécule d'impureté. L'intervention d'impureté n'entraîne pas obligatoirement un comportement non exponentiel de la désexcitation ; elle est donc plus difficile à détecter que les deux causes d'erreur précédentes. Seules les impuretés ayant un niveau de vibration presque résonant avec celui du deutérium, et relativement solubles dans l'Argon sont gênantes.

Nous avons été notamment été très gênés par des impuretés d'hydrocarbures (qq ppm) contenues dans l'Argon N60 de l'AIR LIQUIDE.

Nos problèmes ont été résolus par l'utilisation des gaz les plus purs du circuit commercial :

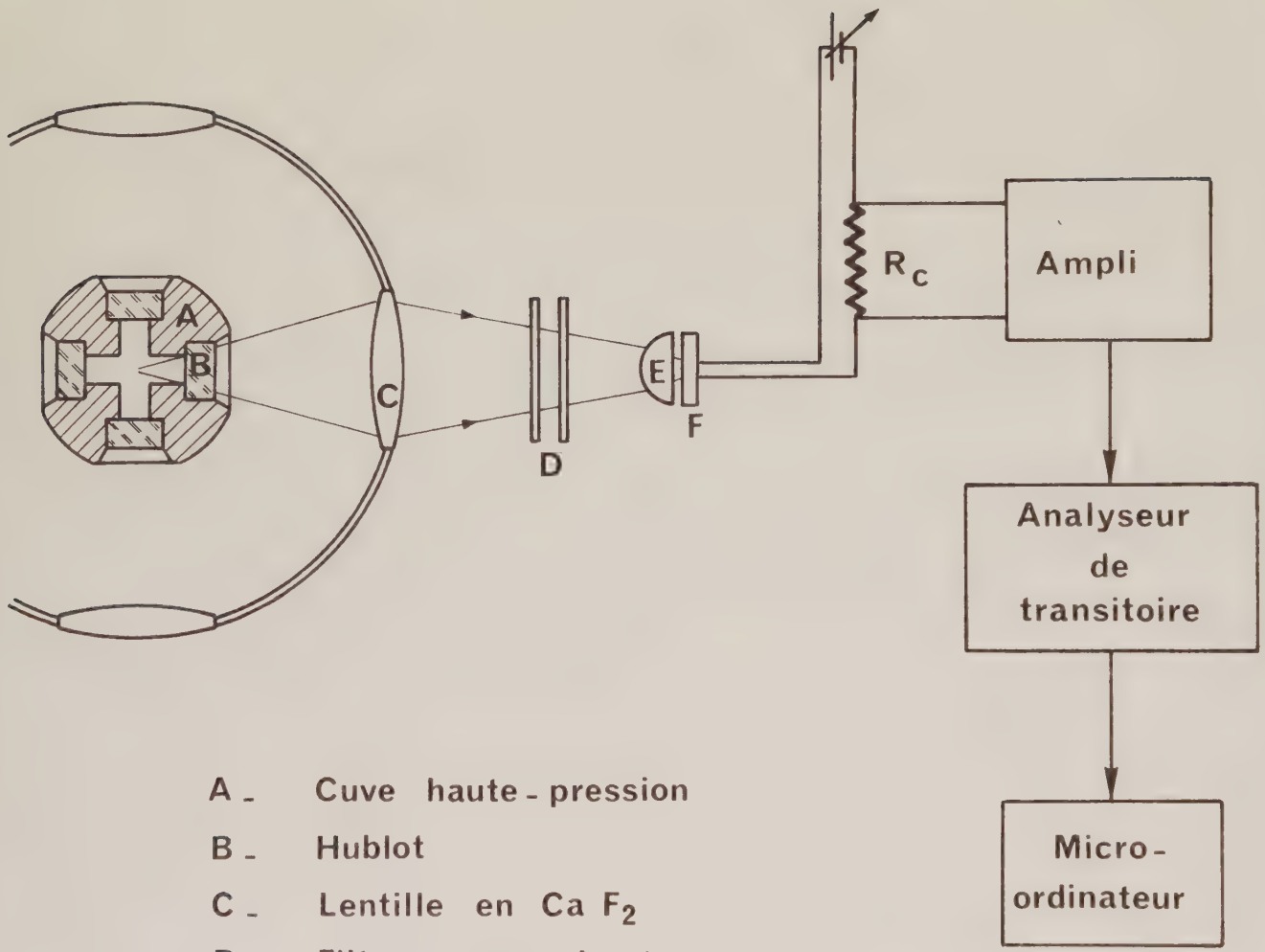
Argon AIR LIQUIDE N 60	Ar 99,9999 %
	O_2 0,1 ppm
	N_2 0,9 ppm
	CH_4 < 0,1 ppm
	H_2 < 0,05ppm
Deutérium CEA	99,75 % (le point de liquéfaction est beaucoup plus bas que celui des impuretés organiques ; le gaz est donc très pur).

3. Evolution de la population excitée dans les mélanges D_2-Ar-CH_4

Les différents canaux de désexcitation sont décrits précisément au Chapitre I. La loi d'évolution de la population excitée est toujours exponentielle avec $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{V-T}} + \frac{1}{\tau_{V-V}}$ moyennant les mêmes précautions que lors du paragraphe précédent. La pureté du méthane n'est pas aussi critique que celle de l'Argon, ou du deutérium, puisque nous l'utilisons à des proportions de l'ordre de quelques ppm. Nous utilisons

CH_4 AIR LIQUIDE N 55	H_2O < 2 ppm	
	H_2 < 0,1ppm	C_nH_m < 0,1 ppm
	N_2 < 2 ppm	CO_2 < 0,1 ppm
	O_2 < 0,5ppm	

Une précaution supplémentaire doit par contre être prise ; la concentration en CH_4 étant très faible il ne faut pas que le processus D_2-CH_4 soit limité par la diffusion. En prenant un coefficient de diffusion $D \simeq 10^{-4}$ $cm^2 s$ [13], une molécule de deutérium diffuse pendant un temps de relaxation caractéristique de notre expérience (10^{-4}s) sur une distance $x = \sqrt{\tau D} \simeq 10^{-4}$ cm, en subissant



A _ Cuve haute - pression
B _ Hublot
C _ Lentille en $Ca F_2$
D _ Filtres passe - haut
E _ Lentille de champ
F _ Détecteur In Sb

Figure 8 : Détection infra-rouge - dispositif expérimental

10^9 collisions en moyenne ($t_{collision} \sim 10^{-13}$s). Comme il y a dans le volume x^3, pour une densité de 10^{22} atomes cm^{-3} et une concentration en CH_4 de 10^{-6}, environ 10^4 molécules de CH_4, l'approximation statistique s'applique et la molécule de deutérium a rencontré $10^{-6} \times 10^9 = 10^3$ fois une molécule de CH_4. Nous ne sommes donc pas limités par la diffusion.

4. Dispositif expérimental

Le système optique de détection infrarouge est représenté sur la figure 8. Le signal de fluorescence est observé à 90° de l'excitation. Il traverse initialement le hublot en saphir de la cuve (diamètre 10mm, ouverture 30°) puis est focalisé par une lentille en fluorine (diamètre 50mm, focale 50mm) qui sert aussi de fenêtre à l'enceinte à vide du cryostat. Le signal traverse ensuite deux filtres passe-haut MATRA (λ_c=3,05µm et λ_c = 3.4µm) qui éliminent la lumière d'excitation diffusée. Le signal arrive ensuite sur le détecteur infrarouge InSb de surface $4mm^2$ refroidi à 77°K. Une lentille de champ demi-boule en saphir (R=4,5mm) placée juste devant le détecteur permet d'améliorer le facteur signal sur bruit d'un facteur 10 en augmentant l'angle solide de vision.

Le signal collecté par le détecteur est amplifié par un amplificateur TEKTRONIX 1A7A et enregistré par un analyseur de transitoire BIOMATION 8100 (2048 points horizontaux, 256 points verticaux). Un programme en langage machine du microordinateur APPLE II transfère le signal dans la mémoire de l'ordinateur et le somme aux signaux obtenus lors des tirs lasers précédents. Ce programme permet en outre de visualiser le signal obtenu à chaque tir et le signal somme sur l'écran d'un oscilloscope. Cette visualisation permet de contrôler l'aspect de chaque signal et d'apprécier le rapport signal sur

bruit . Ce rapport est de l'ordre de 100 aux densités moyennes (meilleur aux fortes densités, moins bon aux faibles). Lorsque le rapport signal sur bruit est jugé suffisant le signal est stocké sur disque. Le calcul du temps de relaxation durant assez longtemps (30s), il est effectué à chaque changement de température, pendant la thermalisation de la cuve. Ce calcul est effectué à l'aide d'un programme en langage BASIC du microordinateur. Il s'agit d'un calcul de la constante de temps d'une exponentielle par une méthode des moindres carrés prise sur une dynamique de e^3.

Avant le stockage sur disque, la canonicité du signal est contrôlée en calculant cette constante de temps par tranches successives sur un échantillonage restreint de points (1 sur 16) ; la variation de τ doit rester dans la limite des barres d'erreurs statistiques, que τ soit calculé au début ou en queue d'exponentielle.

REFERENCES

[1] Encyclopédie des gaz - Air Liquide

[2] Herzberg. Infrared and Raman Spectra (Van Nostrand)

[3] H.P. Gush, W.F.J. Hare, E.J. Allin, H.L. Welsh, Can.J.Phys., 38 (1960) 176

[4] G.E. Ewing, S. Trajmar, J.Chem.Phys., 41, (1960) 814

[5] C. Willis, M. Dosi, D.J. James, Rev.Sci.Instrum. 50 (1979) 622

[6] K.I. Zemskov, A.A. Isaev, M.A. Kazaryan, G.G. Petrash, S.G. Rautian Sov. J. Quant. Electron. 4 (1974) 474

[7] A.A. Isaev, M.A. Kazaryan, G.G. Petrash, S.G. Rautian Sov.J.Quant. Electron. 4 (1974) 761

[8] Yu. A. Anan'ev, Sov.J.Quant. Electron. 5 (1975) 615

[9] B.K. Deka, P.E. Dyer, IEEE J. Quant.Electron., 14 (1978) 661

[10] G.M. Gale et C. Delalande, Chem.Phys., 34 (1978) 205

[11] M.M. Audibert, Thèse de Doctorat d'Etat

[12] C.E. Treanor, J.W. Rich, R.G. Rehm, J.Chem.Phys., 48 (1968) 1798

[13] D.E. O'Reilly, E.M. Peterson, J.Chem.Phys., 66 (1977) 935

CHAPITRE III

MODELE THEORIQUE

A. INTRODUCTION

B. HYPOTHESES

C. CRITIQUE ET JUSTIFICATION DES HYPOTHESES

1. Traitement du mouvement de translation des molécules
2. Potentiel intermoléculaire
3. Probabilité de désexcitation

D. VARIATION DU TEMPS DE RELAXATION EN FONCTION DE LA DENSITE

E. CAS DES MELANGES

F. CALCULS DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION DE PAIRES

1. Faibles densités
2. Fortes densités
3. Valeur théorique des FDP dans un mélange D_2-Ar
4. Valeur théorique des FDP dans un mélange à trois corps D_2-CH_4-Ar

Ce chapitre est consacré à la description théorique de la relaxation vibrationnelle en phase liquide. Dans l'introduction, nous faisons un bilan succinct des théories existantes. Nous exposons ensuite le modèle théorique qui nous servira de référence ; dans la partie (B), nous présentons les hypothèses fondamentales de ce modèle que nous discuterons dans la partie (C). Nous obtenons la dépendance en densité du temps de relaxation en (D). La partie (E) généralise le traitement aux mélanges et en (F) nous calculons les fonctions de distribution de paires qui serviront dans les chapitres suivants à la comparaison théorie-expérience.

A. INTRODUCTION

Les études théoriques effectuées sur la relaxation dans les liquides ont considéré le problème sous différents aspects ; mais, que ce soit en essayant de prolonger la situation du gaz au liquide, ou du solide au liquide en essayant de considérer l'intervention de modes collectifs, le problème principal de ces études est de déboucher sur une théorie explicite applicable à des systèmes réalistes. En effet, pour trouver des critères susceptibles d'être comparés à l'expérience, la plupart des auteurs sont obligés d'appliquer leurs théories à des systèmes peu réalistes ou d'introduire des hypothèses supplémentaires qui peuvent se révéler fausses.

Herzfeld, Madigoski et Litovitz [1,2] ont développé un des premiers modèles théoriques de relaxation vibrationnelle dans les liquides. Ce modèle de collisions binaires isolées suppose une mise en facteur du temps de relaxation en deux termes : $(\tau^{-1}) = P(\tau_c)^{-1}$ où P est la probabilité de désexcitation par choc binaire et τ_c la fréquence de collision. Ce modèle suppose que le mécanisme de relaxation est le même dans le liquide que dans le gaz ; P ne dépend que de la température et conserve la même valeur dans le liquide et dans le gaz. L'état liquide n'a d'influence que sur la fréquence de

collision τ_c qui elle dépend de la température et de la densité. P était calculé à l'aide de mesures effectuées dans le gaz et τ_c évalué à l'aide d'un modèle de cage à murs variables. Ce modèle quoique un peu empirique avait l'intérêt de donner une dépendance explicite du temps de relaxation en fonction de la densité : $\tau = \frac{\rho^{-1/3} - \sigma}{Pv}$ où σ est le diamètre de la molécule et v la vitesse moyenne. Malheureusement, le modèle de cage n'est plus valable aux moyennes et aux faibles densités.

Cette notion de collisions binaires isolées a été vivement critiquée car elle ne tenait pas compte des effets à trois ou plusieurs corps. Pour tenir compte de ces effets, Fixman [3] a introduit une force aléatoire qui s'ajoute à la force subie par la molécule excitée de la part de son partenaire de collision. Il montre que les composantes à haute fréquence de cette force ont un effet sur la probabilité de transition. Il évalue cet effet en choisissant la force aléatoire du mouvement brownien ; il remarque cependant que cette force contient beaucoup trop de composantes à haute fréquence, ce qui tend à exagérer les effets des interactions à trois ou plusieurs corps.

Zwanzig [4] remet en question la mise en facteur du temps de relaxation. Son approche théorique est différente ; il considère un couplage faible entre les degrés de liberté vibrationnels et les degrés de liberté de translation et de rotation de l'environnement de la molécule excitée. Il effectue ensuite un calcul de perturbation dépendant du temps. Il démontre que si le temps séparant chaque collision est inférieur ou égal à la période de vibration, la contribution des processus à trois corps est du même ordre de grandeur que celle des processus binaires. L'inconvénient de son approche est que pour effectuer un calcul explicite, il identifie le potentiel responsable du couplage vibration-translation avec le potentiel d'interaction des centres de masse des molécules et il obtient une relation entre la relaxation vibra-

tionnelle et le coefficient de self-diffusion, à condition de supposer une fonction de corrélation de vitesse exponentielle, ce qui n'est pas justifié pour un liquide de sphères dures [19].

Toute autre est l'approche théorique de Davies et Oppenheim [6,7], fondée sur les principes de la mécanique statistique. Ceci leur évite d'utiliser une approximation de couplage faible. Malheureusement, pour effectuer un calcul explicite, ils supposent qu'il existe une énergie cinétique caractéristique des molécules désexcitant effectivement la vibration, ce qui est faux.

Un certain nombre de travaux ont essayé de rendre compte du couplage entre la molécule excitée et son environnement.

Une des démarches consiste à calculer les temps de relaxation dans les liquides à l'aide d'un modèle de cage rigide ; ce qui revient à étendre la structure du solide au liquide, la molécule centrale étant entourée d'une cage fixe de voisins. Ces modèles n'ont jusqu'à présent pas donné de bons accords avec l'expérience [8].

La théorie hydrodynamique généralisée [10] , elle, considère le couplage entre la molécule excitée et un continuum viscoélastique. Malheureusement, les auteurs qui ont développé cette théorie ont montré qu'elle ne pouvait s'appliquer aux fréquences caractéristiques correspondant à la vibration des molécules diatomiques [11] .

La simulation sur ordinateur en dynamique moléculaire est une approche totalement différente [12]. Elle se heurte à deux difficultés : d'une part le caractère quantique de la vibration ne permet pas une simulation entièrement classique, d'autre part la période de vibration est souvent beaucoup plus courte que le temps de relaxation, ce qui oblige à considérer des pas d'intégration très petits donc des temps de calcul extrêmement longs ; Diestler a réalisé un calcul sur une chaine linéaire en prenant un écart de niveau de $10cm^{-1}$ [13]. Néanmoins, des calculs ont été menés à bien pour

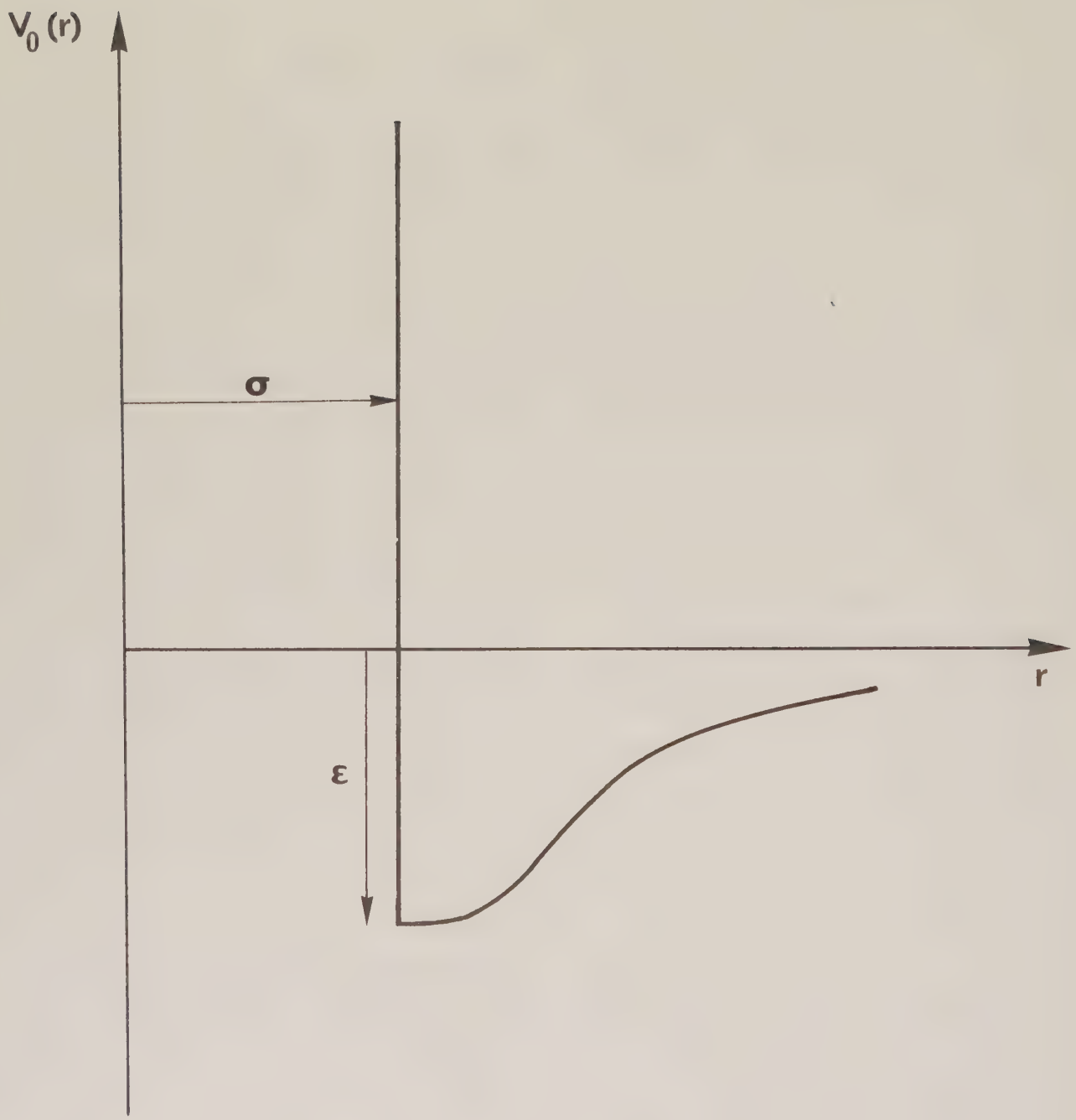


Figure 1 : potentiel intermoléculaire de translation

l'évaluation des temps de cohérence vibrationnelle dans N_2 liquide [14] . Cette méthode semble cependant restreindre son champ d'application aux écarts d'énergie vibrationnelle modérés.

Pour une discussion détaillée de toutes ces approches, nous renvoyons à un article de revue présenté par Oxtoby [15].

Récemment, Delalande et Gale [16] ont développé un modèle semi-classique de la relaxation vibrationnelle, applicable dans les liquides simples où les énergies de transfert sont grandes devant l'énergie thermique. Ce modèle est un prolongement de la théorie des collisions binaires isolées, la variation du temps de relaxation étant dû à la variation de la fréquence de collision sur la partie répulsive du potentiel intermoléculaire. C'est ce modèle que nous allons présenter à présent.

B. HYPOTHESES

Le modèle s'appuie sur trois hypothèses principales :

- Le mouvement de translation des molécules est traité classiquement.
- La dynamique du centre de masse des molécules est gouvernée par un potentiel moléculaire isotrope dont la partie répulsive est remplacée par un noyau dur (voir figure 1). La profondeur du puits attractif au contact qui apparaîtra comme un paramètre important vaut ε .
- Nous supposons qu'à chaque choc sur le coeur dur du potentiel intermoléculaire, il existe une probabilité de désexcitation $p(\vec{v},\theta,\theta')$. Cette probabilité dépend de la vitesse relative $\vec{v}$ des molécules et de la géométrie de la collision ; θ et θ' sont deux angles décrivant les positions relatives des deux molécules au moment du choc.

Moyennant ces trois hypothèses, nous obtenons l'expression suivante du temps de relaxation pour un fluide pur :

$$\frac{1}{\tau} = \rho\, g(\rho,T;\sigma)\, k_o(T)$$

k_o ne dépend que de la température et caractérise le processus inélastique de désexcitation. La variation en densité du temps de relaxation est donnée par le terme $\rho g(\rho,T;\sigma)$ où $g(\rho,T;\sigma)$ est la fonction de distribution de paire calculée au contact du coeur dur. Ce terme rend compte de l'interaction à N corps qui s'exerce sur la molécule excitée.

C. CRITIQUE ET JUSTIFICATION DES HYPOTHESES

1. Traitement classique du mouvement de translation des molécules

Pour les molécules de deutérium, aux températures considérées, le rapport de la longueur d'onde de De Broglie $\lambda = (\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m})^{1/2}$ et de la distance intermoléculaire moyenne $\rho^{-1/3}$ est de l'ordre de 0,15 (à 150°K) ; ce rapport est encore plus petit pour le méthane et pour l'argon qui sont plus lourds que le deutérium.

2. Potentiel intermoléculaire

L'hypothèse de coeur dur est classique en physique des liquides où elle simplifie de nombreux calculs ; elle est justifiée par le fait que les propriétés thermodynamiques dépendent peu de la forme du potentiel répulsif. On peut éventuellement rendre compte de cette dépendance en faisant varier légèrement la dimension du coeur dur avec la température et la densité [17]. De plus ce coeur dur permet de conserver la notion de collision à deux corps quelle que soit la densité.

3. Probabilité de désexcitation

En introduisant une probabilité de désexcitation $p(\vec{v},\theta,\theta')$ à chaque choc sur le coeur dur du potentiel intermoléculaire, nous supposons implicitement deux choses : la désexcitation est localisée sur le coeur dur et il ne se produit pas de phénomène d'interférence entre chocs successifs.

a) Localisation de la désexcitation - Situation dans le gaz

Dans le gaz, on admet déjà que la désexcitation est localisée sur la partie répulsive du potentiel de couplage intermoléculaire lorsque $\hbar\omega_o >> kT$ où ω_o est la fréquence de vibration de la molécule.

Nous allons envisager un modèle simple de collision à deux corps qui qui va nous permettre de justifier cette hypothèse.

On considère une molécule diatomique A-B en interaction avec une molécule C dont on néglige les coordonnées internes. Ces deux molécules interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel $V(\vec{r},\vec{q})$ où $\vec{r}$ est la distance entre les centres de masse des molécules et $\vec{q}$ la coordonnée interne de A-B. On écrit $V(\vec{r},\vec{q})$ sous la forme $V(\vec{r},\vec{q})=V_o(\vec{r})+V_1(\vec{r},\vec{q})$ avec $V_1 << V_o$. $V_o(\vec{r})$ détermine le mouvement relatif des molécules par l'intermédiaire de la fonction $\vec{r}(t)$. $V_1(\vec{r},\vec{q})$ permet de calculer la probabilité de désexciter la vibration de A-B. Dans une première approximation, en effectuant un développement limité, $V_1(\vec{r},\vec{q})$ peut s'écrire $\vec{q}.\vec{F}_1(\vec{r})$. La dépendance en temps de $F_1(\vec{r})$ est donnée par la résolution des équations de trajectoire de C à l'aide de $V_o(\vec{r})$. La molécule A-B initialement dans l'état excité $|1>$ est désexcitée vers l'état $|0>$ sous l'effet du potentiel dépendant du temps $qF_1[\vec{r}(t)]$. La probabilité de trouver A-B dans l'état $|0>$ à la fin de la collision est donnée par la règle d'or de Fermi

$$P_{10} = \frac{|q_{01}|^2}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} F_1(t)\, e^{i\omega_o t}\, dt \right|^2$$

avec $$|q_{01}|^2 = |<0|q|1>|^2$$

L'intégrale ne prend des valeurs notables que lorsque la fonction $F_1(t)$ varie suffisamment vite pour que sa transformée de Fourier ait des composantes à la fréquence ω_o. Cette variation rapide de $F_1(t)$ se produit dans la partie

répulsive du potentiel. On trouve que les potentiels V_1 et V_o ont même allure [5] ; leurs parties répulsives sont à peu près situées au même endroit. On peut donc dire que la désexcitation est localisée sur la partie répulsive de $V_o(r)$.

Considérons maintenant le problème des interférences entre interactions successives.

b) Interactions successives - Situation dans le liquide

Nous négligeons tout phénomène d'interférence entre interactions successives. Oxtoby [18] a montré que cette hypothèse était justifiée pour les molécules vérifiant la condition $\omega_o t_c >> 1$ où ω_o est le quantum de la vibration excitée et t_c un intervalle de temps qui sépare deux collisions successives. Avec un potentiel à coeur dur, le temps t_c est défini et calculable quelle que soit la densité. Dans le domaine de températures et de densités considéré t_c est de l'ordre de 10^{-13}s. La condition est bien vérifiée pour les molécules à grand quantum de vibration comme le deutérium. Dans le cadre du modèle, en supposant une interaction instantanée localisée sur le coeur dur du potentiel intermoléculaire, une démonstration de la condition de non interférence peut être obtenue en généralisant au liquide le modèle simple de collision à deux corps dans le gaz.

Le potentiel de couplage entre la molécule excitée et son environnement s'écrit maintenant $V(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots\vec{r}_N)=V_o(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N)+qF_1(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$
La force F_1 tient compte de l'action des N molécules environnant la molécule excitée ; se dépendance en temps est donnée par la résolution des équations de trajectoires des N molécules (fonctions $\vec{r}_n(t)$) dont le mouvement est déterminé par le potentiel $V_o(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)$.

La probabilité de trouver la molécule excitée dans l'état $|0\rangle$ à l'instant t est donnée comme précédemment par la théorie des perturbations dépendant du temps :

$$P(t) = \frac{|q_{o1}|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t F_1(t)\, e^{i\omega_0 t}\, dt \right|^2$$

Nous supposons qu'il y a additivité des potentiels d'interaction binaires

$$F_{1i} = \sum_{j \neq i} F_{ij}$$ si i est la molécule excitée.

Cette hypothèse est souvent appliquée en physique des liquides où elle permet une évaluation précise des propriétés thermodynamiques des liquides simples. La molécule excitée subit donc une suite d'interactions à deux corps. Si nous supposons l'interaction instantanée et ne dépendant que des paramètres de la collision sur le coeur dur du potentiel intermoléculaire on peut écrire :

$$F_1(t) = \sum_k \frac{\hbar}{|q_{o1}|} \sqrt{p(\vec{v},\theta,\theta')}\ \ \delta(t - t_k)$$

t_k étant l'instant où se produit le choc avec la molécule n°k. Le temps de relaxation τ s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \frac{|q_{o1}|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t F_1(t')\, e^{i\omega_0 t'}\, dt' \right|^2$$

or
$$\int_0^t F_1(t')\, e^{i\omega_0 t'}\, dt' = \sum_k \int_0^t e^{i\omega_0 t'}\, \delta(t' - t_k)\, dt' \times \frac{\hbar}{|q_{o1}|} \times \sqrt{p(\vec{v},\theta,\theta')}$$

$$= \sum_k \frac{\hbar}{|q_{o1}|} \sqrt{p(\vec{v},\theta,\theta')}\ e^{i\omega_0 t_k} \int_0^t \delta(t' - t_k)\, dt'$$

A l'instant t la collision k s'est déjà produite ($t > t_k$) ; on a alors

$$\int_0^t \delta(t' - t_k)\, dt' = 1$$

$$\frac{1}{\tau} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\, p(\vec{v},\theta,\theta') \left(\sum_k e^{i\omega_0 t_k}\right)\left(\sum_{k'} e^{-i\omega_0 t_{k'}}\right)$$

$$= \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\, p(\vec{v},\theta,\theta') \left[\sum_k 1 \;+ \sum_k \sum_{k'\neq k} \cos\omega_0(t_k - t_{k'})\right]$$

Le premier terme est le nombre de collisions qui se sont produites entre 0 et t le deuxième terme est un terme d'interférence entre les différentes collisions. On retrouve ici la condition trouvée par Oxtoby [18].

Si $\omega_o tc >> 1$ on a fortiori $\omega_o(t_k - t_{k'}) >> 1$. La somme des cos $\omega_o(t_k - t_{k'})$ est nulle et le terme d'interférence disparait.

Il se produit une suite de collisions dures sans interférenee. On définit la fréquence de collision par $\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \sum_k 1 = \nu$

Si on différencie les collisions suivant leurs paramètres $f=(\vec{v},\theta,\theta')$

$$\nu = \int_f \frac{\partial \nu}{\partial f}\, df$$

et

$$\frac{1}{\tau} = \int_f \frac{\partial \nu}{\partial f}\, p(f)\, df$$

C'est en effectuant cette sommation que nous verrons apparaître la dépendance en densité du temps de relaxation.

D. VARIATION DU TEMPS DE RELAXATION EN FONCTION DE LA DENSTIE

Si $n(\vec{v},\sigma)$ est la densité locale de molécules ayant une vitesse relative $\vec{v}$, le nombre de molécules ayant une vitesse $\vec{v}$ qui frappent la surface

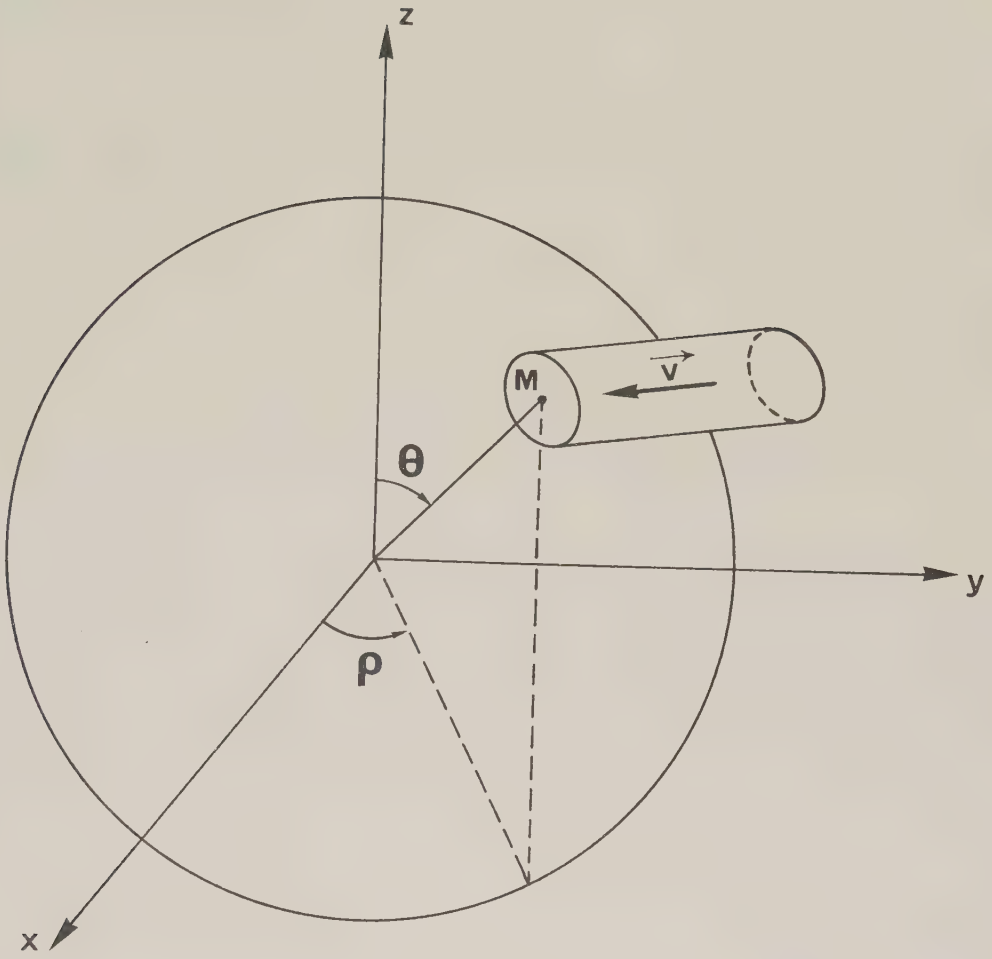


Figure 2 : Description spatiale de la collision sur le coeur dur

dS entourant le point M s'écrit de la façon suivante (voir figure 2) :

$$n(\vec{v},\sigma)\,(\vec{v}.\vec{n})\,\sigma^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

Sachant que la probabilité de désexcitation par choc est $p(\vec{v},\theta,\theta')$ on calcule le temps de relaxation τ

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{4\pi} \iint \sin\theta'\, d\theta'\, d\varphi' \iint \sigma^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \iint d\vec{v}\; p(\vec{v},\theta,\theta')\,(\vec{v}.\vec{n})\, n(\vec{v},\sigma)$$

En supposant l'équilibre thermique réalisé, la densité $n(\sigma,\vec{v})$ est donnée par une loi de distribution Maxwellienne [19] :

$$n(\vec{v},\sigma) = \left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{-3/2} e^{-\frac{\mu v^2}{kT}}\, \rho\; g(\rho,T,\sigma)$$

où μ est la masse réduite des deux molécules et $g(\rho,T,\sigma)$ la fonction de distribution de paire calculée au contact du coeur dur. $g(\rho,T,\sigma)$ représente physiquement la probabilité normalisée de trouver deux molécules à une distance σ l'une de l'autre à la température T et à la densité ρ.

Le potentiel intermoléculaire V_o est isotrope ; la fonction de distribution de paire évaluée au contact $g(\rho,T,\sigma)$ est donc une fonction isotrope. On peut alors effectuer la mise en facteur suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \rho\; g(\rho,T,\sigma)\; k_o(T) \qquad \text{avec}$$

$$k_o(T) = \frac{1}{4\pi} \iint \sin\theta'\, d\theta'\, d\varphi' \iint \sigma^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \iiint p(\vec{v},\theta,\theta')\,(\vec{v}.\vec{n})\, e^{-\frac{\mu v^2}{kT}} \left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{-3/2} d\vec{v}$$

$k_o(T)$ ne dépend que de la température et est caractéristique de la désexcitation d'une molécule dans le gaz (choc de deux molécules isolées). La variation en densité est contenue dans le terme $\rho g(\rho,T,\sigma)$ où $g(\rho,T,\sigma)$ tient compte de l'interaction à N corps qui s'exerce sur la molécule excitée.

E. CAS DES MELANGES

Il s'agit d'une généralisation du traitement d'un fluide pur. On considère un mélange de n fluides simples. La concentration du fluide n°j est notée x_j. La molécule excitée i est soumise au potentiel V^i :

$$V^i = \sum_{j=1}^{n} V_o^{ij}\left(\vec{r}^{\,i}, \vec{r}_1^{\,j}, \ldots \vec{r}_N^{\,j}\right) + \sum_{j=1}^{n} V_1^{ij}\left(\vec{q}_i, \vec{r}^{\,i}, \vec{r}_1^{\,j}, \ldots \vec{r}_N^{\,j}\right)$$

La sommation se fait sur toutes les espèces présentes dans le mélange. Le potentiel V_o^{ij} dépend de la position de la molécule excitée et des N molécules de l'espèce j qui l'entourent ; le potentiel V_1^{ij} dépend de la coordonnée interne de vibration $\vec{q}_i$ de la molécule excitée, de sa position et des positions des N molécules j qui l'entourent.

La dynamique du mélange est gouvernée par $\frac{n(n+1)}{2}$ potentiels intermoléculaires isotropes V_o^{ij}. Ces potentiels sont caractérisés par des puits attractifs ε_{ij} et par des coeurs répulsifs durs de rayons σ_{ij}.

On peut alors définir $\frac{n(n+1)}{2}$ fonctions de distribution de paire g_{ij} qui sont calculées au contact du coeur dur de rayon σ_{ij}. g_{ij} est une fonction de la densité, de la température et des concentrations $x_1, x_2, \ldots x_n$. La formule $\frac{1}{\tau} = \rho g(\rho,\sigma,T) k_o(T)$ établie dans le cas d'un liquide simple se généralise à un mélange de liquides simples :

$$\frac{1}{\tau\rho} = \sum_{i=1}^{n} x_i\, g_{ii}\left(\rho, T, x_1, \ldots x_n ; \sigma_{ii}\right) k_o^{ii}(T) + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j\neq i} x_j\, g_{ij}\left(\rho, T, x_1 \ldots ; \sigma_{ij}\right) k_o^{ij}(T)$$

avec $\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$

les k_o^{ii} et k_o^{ij} tiennent compte de tous les processus de désexcitation ; les processus de repeuplement de l'état excité sont négligés.

F. CALCUL DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION DE PAIRE

L'hamiltonien de translation d'un ensemble canonique de N molécules de masse m, enfermé dans un volume V, à la température T, s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V_0^N\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_N\right)$$

A l'équilibre, la densité de probabilité de trouver chaque molécule i à la position $\vec{r}_i$ avec l'impulsion $\vec{p}_i$ s'écrit :

$$P_N\left(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N\right) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta V_0^N\left(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N\right)} \prod_{i=1}^{N} \frac{e^{-\frac{\beta \vec{p}_i^{\,2}}{2m}}}{(2\pi m kT)^{3/2}}$$

avec : $$Z_N = \iint \dots \int e^{-\beta V_0^N\left(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N\right)} d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

La densité de probabilité de trouver la molécule 1 en $\vec{r}_1$, et la molécule 2 en $\vec{r}_2$ est donc :

$$P_N\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = \frac{1}{Z_N} \iint \dots \int e^{-\beta V_0^N\left(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N\right)} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$$

$$= \frac{g_N\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right)}{V^2}$$

Pour calculer cette fonction, nous faisons l'hypothèse de potentiels de paire additifs. Cette hypothèse est fréquente en physique des liquides ; les potentiels de paire peuvent être légèrement différents des potentiels décrivant l'interaction de deux molécules isolées, pour tenir compte des molécules environnantes.

$$V_o^N(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{j \neq i} V_o^{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

Dans le cas d'un milieu homogène $V_o^{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ ne dépend que de $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. N'ayant pas à notre disposition la technique délicate de programmation sur ordinateur permettant le calcul des fonctions de distribution de paire dans les mélanges, à toute densité et à toute température, nous nous restreindrons aux deux cas limites des faibles et des fortes densités où nous connaissons les expressions des FDP. Cependant, les mêmes calculs ont été effectués sur un corps pur [20] et ils montrent que les comportements à forte densité et à faible densité se rejoignent continûment.

1. Faible densité

Dans un milieu dilué les molécules i et j sont toujours loin l'une de l'autre. Quelles que soient les positions $\vec{r}_i$ et $\vec{r}_j$ la distance r_{ij} est grande devant la portée du potentiel V_o^{ij} ; on a donc $V_o^{ij}(r_{ij}) \simeq 0$.

On obtient alors :

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta V_o^N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \simeq V^N$$

$$g_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{V^{N-2}} \iint \dots \int e^{-\beta \sum V_o^{ij}(r_{ij})} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$$

On isole le potentiel de paire $V_o^{12}(r_{12})$

$$g_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^{-\beta V_o^{12}(r_{12})}}{V^{N-2}} \iint \dots \int e^{-\beta \sum_{(i,j) \neq (1,2)} V_o^{ij}(r_{ij})} d\vec{r}_3 \, d\vec{r}_N$$

$$= e^{-\beta V_o^{12}(r_{12})}$$

Au contact du coeur dur la fonction de distribution de paire s'écrit

donc : $g(\rho,T,\sigma) = e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$ où ε est la profondeur du puits attractif.

A l'équilibre thermique la densité locale des molécules ayant une vitesse relative v et frappant le coeur dur est :

$$n(\vec{v},\sigma) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v^2}{kT}} \rho\, g(\rho,T;\sigma)$$

A faible densité, on observe donc une augmentation de la densité locale par rapport à la loi Maxwellienne de distribution. Il y a augmentation de la fréquence de collision donc diminution du temps de relaxation. Cette augmentation est due à la présence de molécules piégées dans le puits de potentiel ; elle se produit même dans le gaz le plus dilué, la fonction $g(\rho,T,\sigma)$ ne valant 1 que lorsque la profondeur du puits attractif est négligeable devant l'énergie thermique.

Dans un mélange de n fluides, à faible densité, nous aurons $\frac{n(n+1)}{2}$ fonctions de distribution de paire $g_{ij} = \exp[\varepsilon_{ij}/_{kT}]$ où ε_{ij} est la profondeur du puits de potentiel intermoléculaire décrivant l'interaction entre les espèces i et j.

2. Fortes densités

A forte densité, les deux molécules en interaction sont si proches l'une de l'autre qu'elles ne ressentent aucune force attractive [21]. Aussi pouvons-nous calculer les fonctions de distribution de paire en supposant que le mélange se comporte comme un mélange de sphères dures.

Les fonctions de distribution de paire d'un mélange de sphères dures ont été calculées théoriquement dans deux approximations : Percus-Yewick [22] et Scaled Particle Theory [23] . La comparaison de ces résultats théoriques a été effectuée avec les résultats de simulation sur ordinateur en dynamique moléculaire. L'accord est le meilleur en prenant pour fonction de distribution de paire [24] :

$$g = \frac{1}{3} g^{PY} + \frac{2}{3} g^{SPT}$$

Les fonctions g^{PY} et g^{SPT} s'expriment en fonction des paramètres η et ξ_2 :

$$\begin{cases} \eta = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i \sigma_i^3 \\ \xi_2 = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i \sigma_i^2 \end{cases}$$

on obtient les expressions suivantes :

$$\begin{cases} g_{ii}^{PY}(\rho, x_1, \dots x_n; \sigma_i) = \frac{1}{1-\eta}\left[1 + \frac{3}{2}\frac{\xi_2}{1-\eta}\sigma_i\right] \\ g_{ij}^{PY}(\rho, x_1, \dots x_n; \sigma_{ij}) = \frac{\sigma_j g_{ii} + \sigma_i g_{jj}}{\sigma_i + \sigma_j} \end{cases}$$

$$\begin{cases} g_{ij}^{SPT}(\rho, x_1, \dots x_n; \sigma_{ij}) = \frac{1}{1-\eta}\left[1 + \frac{3\xi_2}{1-\eta}\frac{\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i+\sigma_j} + \frac{3\xi_2^2}{(1-\eta)^2}\left(\frac{\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i+\sigma_j}\right)^2\right] \\ g_{ii}^{SPT}(\rho, x_1, \dots x_n; \sigma_i) = \frac{1}{1-\eta}\left[1 + \frac{3}{2}\frac{\xi_2}{1-\eta}\sigma_i + \frac{3}{4}\frac{\xi_2^2}{(1-\eta)^2}\sigma_i^2\right] \end{cases}$$

Finalement les FDP s'écrivent :

$$\begin{cases} g_{ii}(\rho, x_1, \dots x_2; \sigma_i) = \frac{1}{1-\eta}\left[1 + \frac{3}{2}\frac{\xi_2}{1-\eta}\sigma_i + \frac{1}{2}\frac{\xi_2^2}{(1-\eta)^2}\sigma_i^2\right] \\ g_{ij}(\rho, x_1, \dots x_2; \sigma_{ij}) = \frac{1}{1-\eta}\left[1 + \frac{3\xi_2}{1-\eta}\frac{\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i+\sigma_j} + \frac{2\xi_2^2}{(1-\eta)^2}\left(\frac{\sigma_i\sigma_j}{\sigma_i+\sigma_j}\right)^2\right] \end{cases}$$

Dans le cas d'un mélange où une espèce est fortement majoritaire (nous étudions ce type de mélange), les paramètres η et ξ dépendent essentiellement du rayon de sphère dure de l'espèce majoritaire. Les rayons des espèces minoritaires n'interviennent qu'en termes de correction.

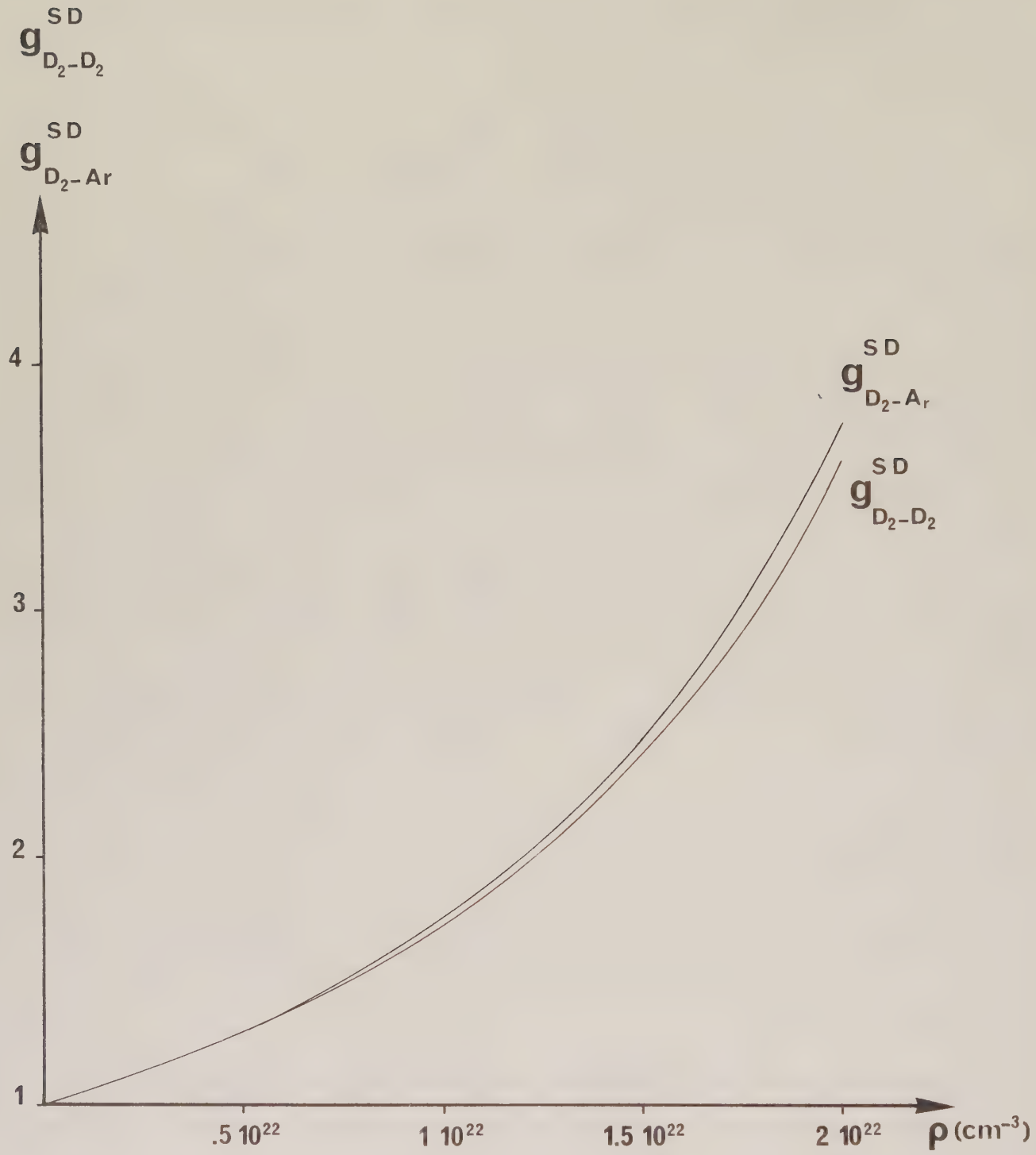


Figure 3 : Fonctions de distribution de paire d'un mélange de sphères dures deutérium - Argon pour les diamètres de coeur dur σ_A = 3.4. Å et σ_{D_2} = 3 Å

Nous allons étudier, de façon plus détaillée, l'influence des divers rayons sur les FDP pour chaque mélange considéré.

3. Valeur théorique des FDP pour un mélange à deux corps D_2-Ar

Dans ce mélange l'argon intervient par l'intermédiaire de son rayon de sphère dure σ_A, le deutérium par son rayon σ_D. Les puits de potentiel au contact sont ε_{Ar-Ar}, ε_{D_2-Ar}, $\varepsilon_{D_2-D_2}$.

a) Expression des FDP aux fortes densités (comportement en sphères dures)

Les formules du § précédent seront appliquées dans la limite des faibles concentrations en deutérium. Nous aurons alors : $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma_A^3$ et $\xi_2 = \frac{\pi}{6}\rho\sigma_A^2$.

On a représenté sur la figure 3 les FDP $g_{D_2-D_2}$ et g_{D_2-Ar} pour les valeurs suivantes des rayons moléculaires : σ_A=3.4Å et σ_D=3.0Å.

On remarque que ces deux fonctions ne sont pas très différentes, ce qui montre bien que le paramètre important est le volume exclu moyen, qui est déterminé ici par les dimensions de l'espèce la plus abondante : l'argon. Les fonction de distribution de paire sont des fonctions caractérisant l'interaction à N corps et sont donc peu sensibles aux processus à deux corps (où la dimension des deux molécules est importante).

b) Influence des diamètres moléculaires

Sur la figure 4 est représentée la FDP g_{D_2-Ar} pour différents mélanges de sphères dures D_2-Ar dans la limite des faibles concentrations en D_2. Lorsqu'on fait varier le rayon de sphère dure de l'argon σ_A, on fait varier le volume exclu moyen ; la variation de g_{D_2-Ar} est donc très importante. Par contre, une variation du rayon du deuterium σ_D n'entraine qu'une légère variation de g_{D_2-Ar}. En effet, la taille de la molécule de D_2 n'affecte que le processus à deux corps et la fonction g_{D_2-Ar} n'y est que peu sensible.

c) Expression des FDP aux faibles densités

Les FDP sont données par leurs limites théoriques :

$$g_{D_2-Ar} = \exp\left(\varepsilon_{D_2-Ar}/kT\right) \qquad g_{D_2-D_2} = \exp\left(\varepsilon_{D_2-D_2}/kT\right)$$

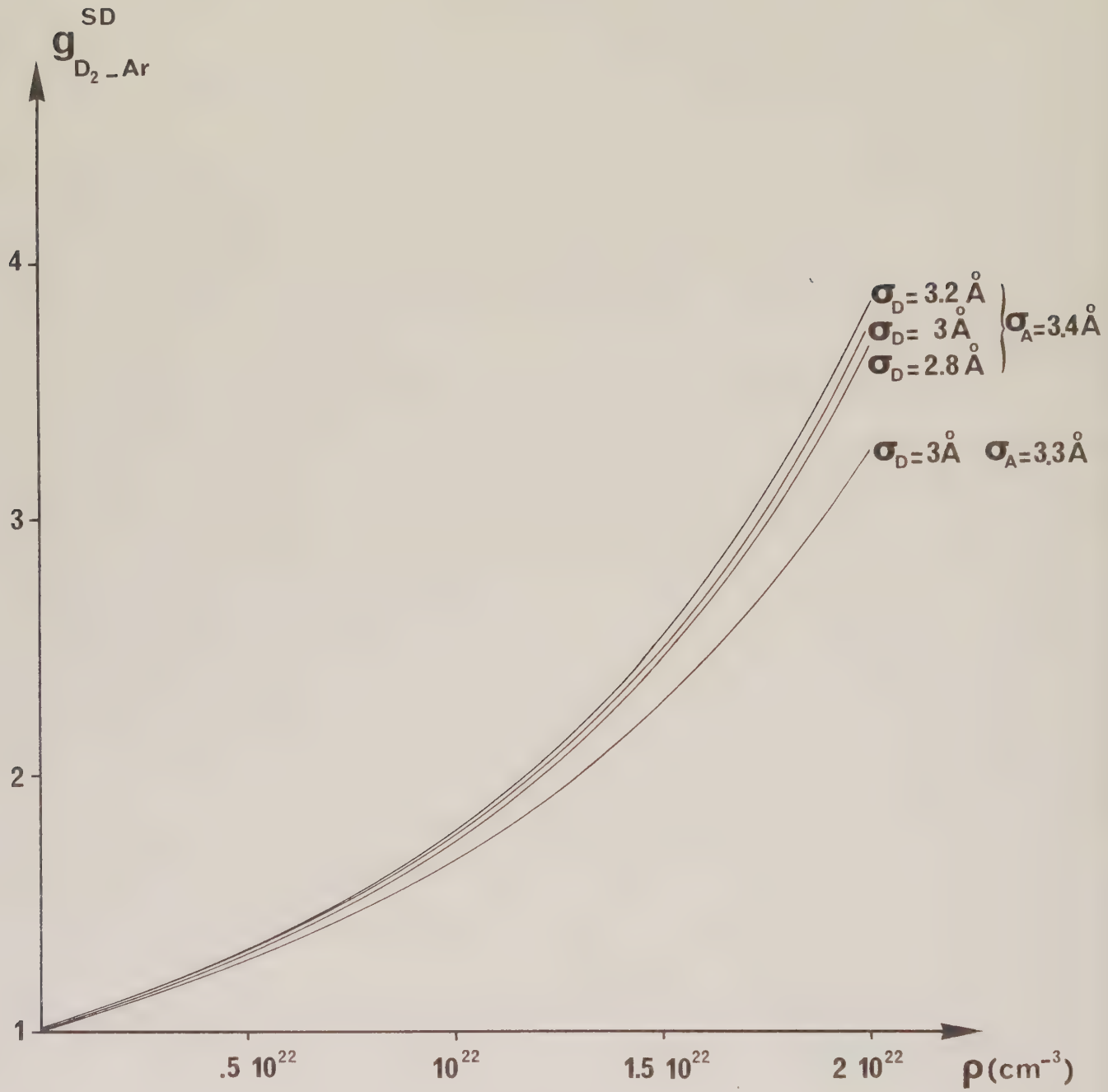


Figure 4 : Variation de la fonction de distribution de paire g_{D_2-Ar} en fonctions des diamètres moléculaires σ_A et σ_D.

4. Valeur théorique des FDP pour un mélange à 3 corps D_2-CH_4-Ar

a) Expression des FDP aux fortes densités

Nous nous plaçons dans la limite des faibles concentrations en méthane et en deuterium :

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma_A^3 \qquad \text{et} \qquad \xi_2 = \frac{\pi}{6} \rho \sigma_A^2$$

Les expressions des trois fonctions de distribution de paire qui nous intéressent sont :

$$g_{D_2\text{-}D_2} = \frac{1}{1-\eta}\left[1 + \frac{3}{2}\frac{\xi_2}{1-\eta}\sigma_D + \frac{1}{2}\frac{\xi_2^2}{(1-\eta)^2}\sigma_D^2\right]$$

$$g_{D_2\text{-}Ar} = \frac{1}{1-\eta}\left[1 + 3\frac{\xi_2}{1-\eta}\frac{\sigma_D\sigma_A}{\sigma_D+\sigma_A} + 2\frac{\xi_2^2}{(1-\eta)^2}\left(\frac{\sigma_D\sigma_A}{\sigma_D+\sigma_A}\right)^2\right]$$

$$g_{D_2\text{-}CH_4} = \frac{1}{1-\eta}\left[1 + 3\frac{\xi_2}{1-\eta}\frac{\sigma_C\sigma_D}{\sigma_C+\sigma_D} + 2\frac{\xi_2^2}{(1-\eta)^2}\left(\frac{\sigma_C\sigma_D}{\sigma_C+\sigma_D}\right)^2\right]$$

où σ_A, σ_D, σ_C sont respectivement les rayons de sphère dure de l'argon, du deutérium et du méthane.

b) Influence du rayon de sphère dure du méthane sur la FDP $g_{D_2\text{-}CH_4}$

On a représenté sur la figure 5 la fonction $g_{D_2\text{-}CH_4}$ d'un mélange de sphères dures d'argon (σ_A=3.4Å), deuterium (σ_D=3.0Å) et méthane (σ_C varie de 3.4 à 3.8Å).

On remarque que la variation de $g_{D_2\text{-}CH_4}$ n'est pas très importante en fonction de σ_C. Une augmentation de σ_C de 3.4Å à 3.8Å (12%) provoque une augmentation de la fonction $g_{D_2\text{-}CH_4}$ de 3.74 à 3.86 pour une densité de $2\ 10^{22}$

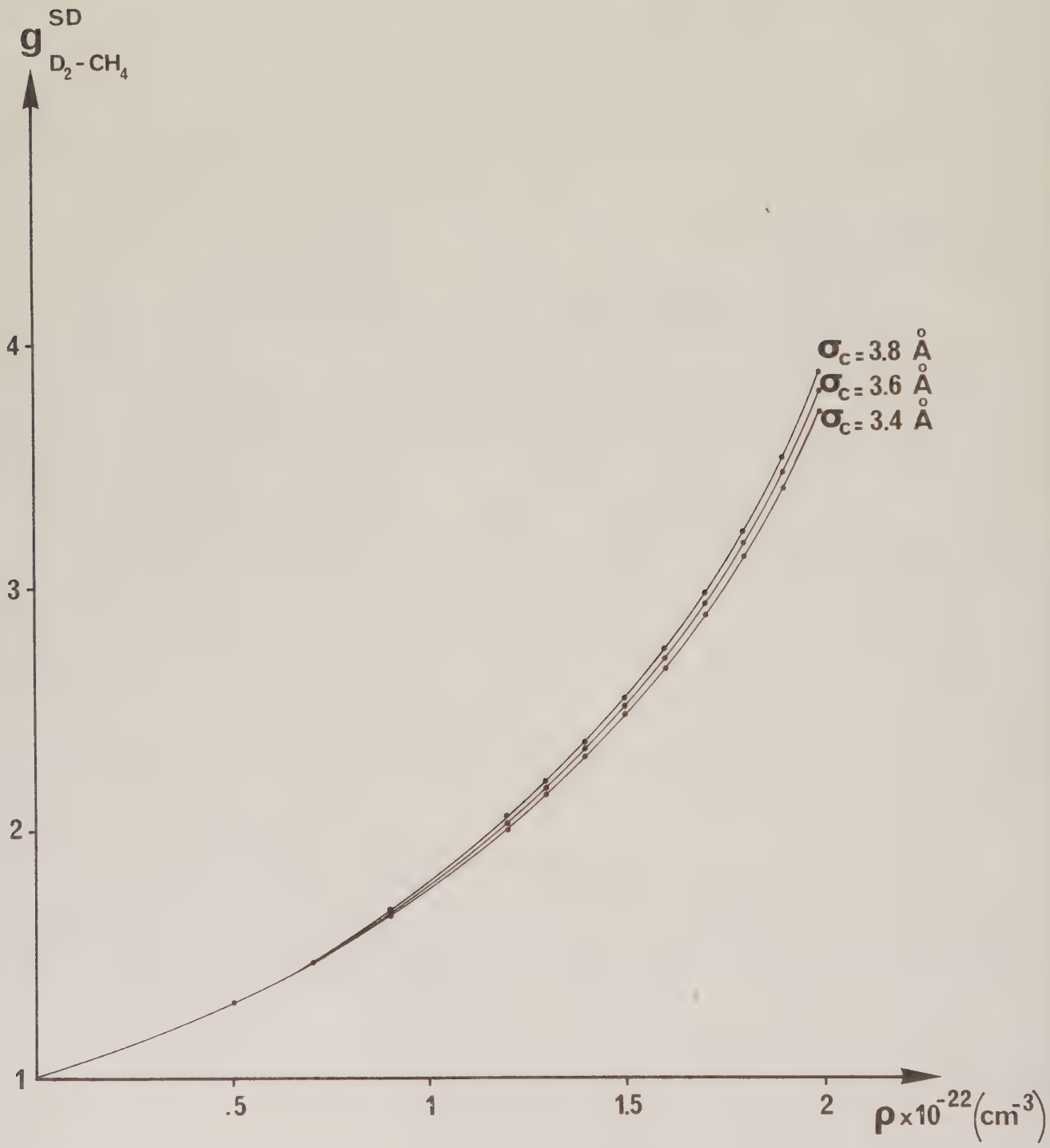


Figure 5 : Fonction de distribution de paire pour un mélange de sphères dures Ar - CH_4 - D_2 pour trois rayons de coeur dur du méthane (σ_A = 3.4 Å ; σ_D = 3 Å)

molécules par cm^3(3%).

Nous pouvons donc nous attendre à obtenir σ_C avec une précision moyenne lorsque nous comparerons la théorie à l'expérience.

c) Expression des FDP aux faibles densités

Les FDP qui nous intéressent font intervenir les profondeurs de puits $\varepsilon_{D_2-D_2}$, ε_{D_2-Ar} et $\varepsilon_{D_2-CH_4}$:

$$g_{D_2-D_2} = \exp\left[\varepsilon_{D-D_2}/\not{k}T\right]; \quad g_{D_2-Ar} = \exp\left[\varepsilon_{D_2-Ar}/\not{k}T\right]$$

$$g_{D_2-CH_4} = \exp\left[\varepsilon_{D_2-CH_4}/\not{k}T\right]$$

Le modèle exposé au cours de ce chapitre, semi-classique, basé sur l'hypothèse d'interactions binaires indépendantes, permet d'interpréter, pour tout fluide moléculaire simple, la dépendance en densité du temps de relaxation à l'aide de deux paramètres de réduction : l'encombrement stérique de la molécule (σ) et la grandeur de l'interaction attractive (ε). Il semble justifié pour des liquides moléculaires simples où la désexcitation est localisée sur la partie répulsive du potentiel intermoléculaire (en particulier lorsque $\hbar\omega_o >> kT$) et où il n'y a pas d'interférence entre deux interactions successives ($\omega_o t_c >> 1$).

REFERENCES

[1] K.F. Herzfeld, T.A. Litovitz, Absorption and dispersion of ultrasonic waves, Academic, N.Y. (1979).

[2] W.M. Madigosky, T.A. Litovitz, J. Chem. Phys. 34 (1961) 489.

[3] M. Fixman, J. Chem. Phys. 34 (1961) 369.

[4] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 34 (1961) 1931.

[5] J.B. Calvert, J. Chem. Phys. 56 (1972) 5071.

[6] P.K. Davis, I. Oppenheim, J. Chem. Phyd. 56 (1972) 86.

[7] P.K. Davis, I. Oppenheim, J. Chem. Phys. 57 (1972) 505.

[8] D.J. Diestler, Chem. Phys. 7 (1975) 349.

[9] J.N. Kushick, S.A. Rice, Chem. Phys. Lett. 52 (1977) 208.

[10] N.K. Aslawadi, A. Rahman, R. Zwinzig, Phys. Rev.A 4 (1971) 1616.

[11] H. Metin, D.W. Oxtoby et K.F. Freed, Phys. Rev.A 15 (1977)361.

[12] J. Barojas, D. Levesque, B. Quantrec, Phys. Rev.A 7 (1973) 1092.

[13] J.P. Riehl, D.J. Diestler, J. Chem. Phys. 64 (1976) 2593.

[14] D.W. Oxtoby, D. Levesque, J.J. Weis, J. Chem. Phys. 68 (1978) 5528

[15] D.W. Oxtoby, article de revue.

[16] C. Delalande, G.M. Gale, J. Chem. Phys. 71 (1979) 4804.

[17] J.A. Barker, D. Henderson, Rev. Mod. Phys. 48 (1976) 587.

[18] D.W. Oxtoby, Mol. Phys. 34 (1977) 987.

[19] J.P. Hanssen, I.R. McDonald, Theory of simple liquids (1976), Academic Press.

[20] C. Delalande, Thèse de doctorat (Orsay).

[21] N.M. Ashcorfy, J. Lekner, Phys. Rev. 145 (1966) 1985.

[22] J.L. Lebowitz, Physical Rev. 133 (1964) 895.

[23] J.L. Lebowitz, E. Helfand, E. Praetstgaard, J. Chem. Phys. 43 (1965) 774.

[24] E.W. Grundke, D. Henderson, Mol. Phys. 24 (1972) 269.

CHAPITRE IV

ETUDE DES MELANGES DEUTERIUM - ARGON

A. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Mesures effectuées
2. Variation du temps de relaxation avec la concentration en deutérium
3. Cas limites : D_2 infiniment dilué dans l'Argon
   Interactions D_2-D_2 en matrice Argon

B. COMPARAISON EXPERIENCE-MODELE THEORIQUE

1. Comparaison de la fonction $g^*_{D_2\text{-}Ar}$ expérimentale avec la FDP théorique
2. Comparaison de la fonction $g^*_{D_2\text{-}D_2}$ expérimentale avec la FDP correspondante
3. Conclusion

Ce chapitre traite des résultats expérimentaux concernant la relaxation vibrationnelle dans les mélanges Deutérium-Argon. Nous exposons ces résultats en (A) où nous isolons les deux processus de désexcitation de D_2 en envisageant les deux cas limites : D_2 infiniment dilué dans l'Argon et interactions D_2-D_2 en matrice d'Argon.

La comparaison théorie-expérience est faite en (B).

A. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Mesures effectuées

Le temps de relaxation vibrationnelle dans un mélange fluide de deutérium et d'argon dépend macroscopiquement de trois paramètres : la température du mélange, sa densité et sa concentration en deutérium.

L'argon est un liquide peu compressible ; ce ce fait, nous devons nous placer aux environs du point critique ($\simeq$150°K) pour obtenir une dynamique en densité suffisante. La limitation vers les basses températures est due à la transition liquide-vapeur, la limitation vers les hautes températures est imposée par l'étanchéité de la cuve aux hautes pressions. Pour cette expérience, nous avons effectué des mesures en faisant varier la température de 150 à 165°K. Les résultats reportés ici concernent l'isotherme à 152°K, température légèrement supérieure à la température critique, ce qui permet d'éviter les problèmes dus à un éventuel changement de phase.

Nous avons exploré un domaine de densité assez vaste allant de 0,5 à 2.10^{22} molécules par cm^3. La limite inférieure en densité est imposée par la sensibilité de la détection infra-rouge qui, liée à l'absorption, donne, pour ces processus induits par collision, une dépendance en puissance 3 de la densité. La limite supérieure est, elle, définie par les capacités d'étanchéité de la cuve haute-pression.

La désexcitation de la vibration d'une molécule de deutérium par

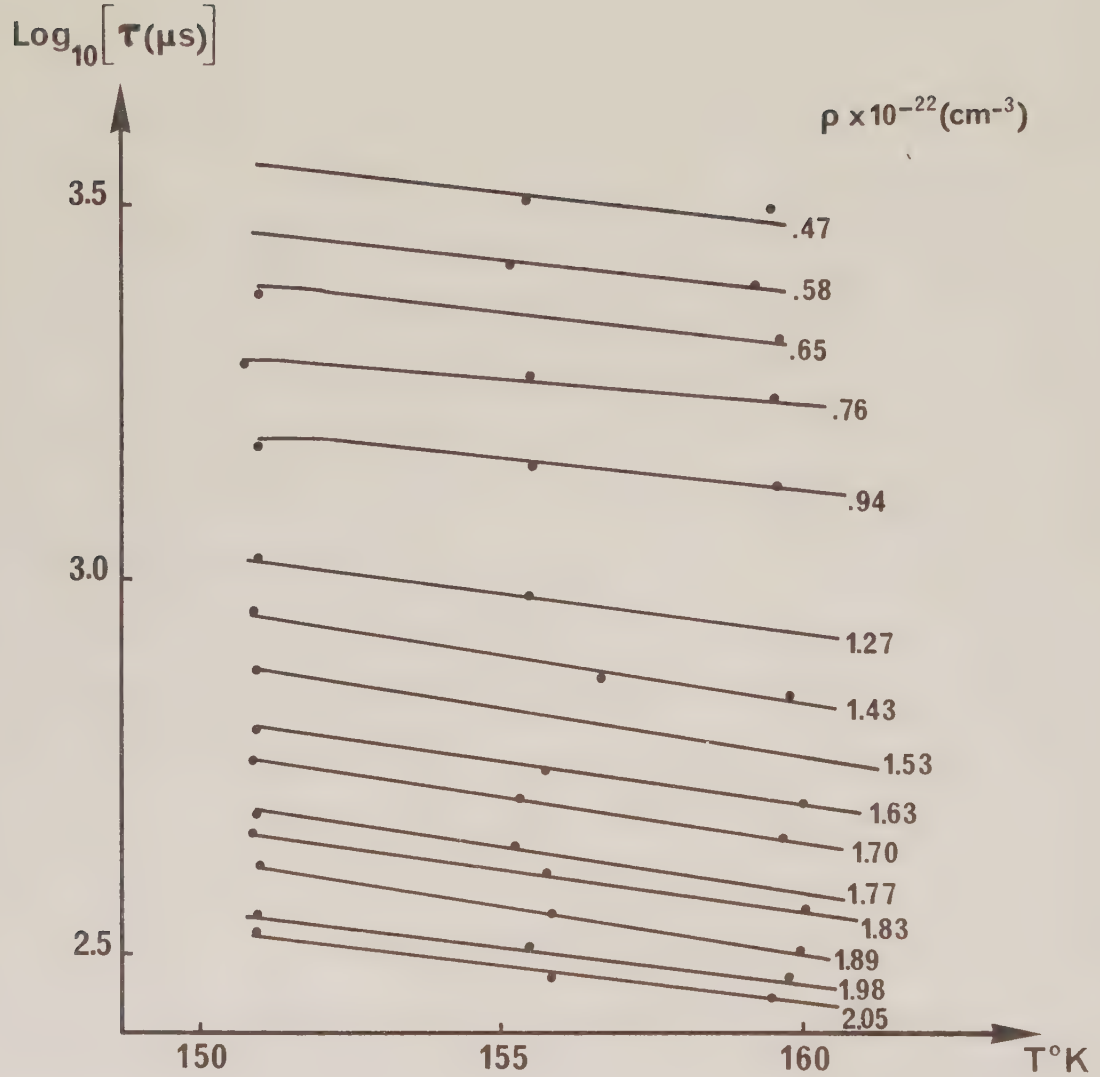


Figure 1 : Isochores de relaxation pour un mélange Deutérium Argon de concentration en D_2 de 6 %

une autre molécule de deutérium est beaucoup plus efficace que par un atome d'argon. Nous n'avons pu étudier des mélanges à concentration en deutérium suffisamment faible pour négliger les interactions D_2-D_2 ; aussi avons-nous fait varier cette concentration de 1% à 6% afin de pouvoir étudier les deux processus de désexcitation D_2-D_2 et D_2-Ar. Nous avons réalisé quatre mélanges de concentration en D_2 de 1%, 2,02%, 4,2%, 6,1%. Ces concentrations sont maintenues faibles pour éviter tout problème de solubilité du deutérium dans l'argon. Nous avons obtenu quatre réseaux de courbes isochores donnant la variation du temps de relaxation avec la température à diverses densités. Les temps de relaxation vibrationnelle varient de 300µs à 4ms ; un de ces réseaux de courbes est représenté figure 1.

A densité constante, le temps de relaxation diminue lorsque la température augmente ; en effet, l'agitation moléculaire augmente avec la température, les chocs sont plus fréquents et plus efficaces, la vibration est donc désexcitée plus rapidement.

Nous avons ensuite procédé à une coupe isotherme de ces quatre réseaux de courbes isochores. Nous obtenons ainsi la variation du temps de relaxation en fonction de la densité, à la température de 152°K pour les quatre concentrations en D_2 considérées. Ces quatre courbes sont représentées figure 2.

A faible densité, la variation est linéaire. Nous sommes pratiquement dans la situation du gaz où la désexcitation est due à des collisions non corrélées, dont le nombre est proportionnel à la densité, entre la molécule excitée et une autre molécule (D_2 ou Ar).

Quand la densité augmente, la variation n'est plus linéaire. Le temps de relaxation est plus court que la valeur obtenue en extrapolant la situation du gaz. Cette non-linéarité est due à l'intervention de l'entourage de la molécule excitée, elle est caractéristique de l'effet à N corps sur la relaxation dans les liquides.

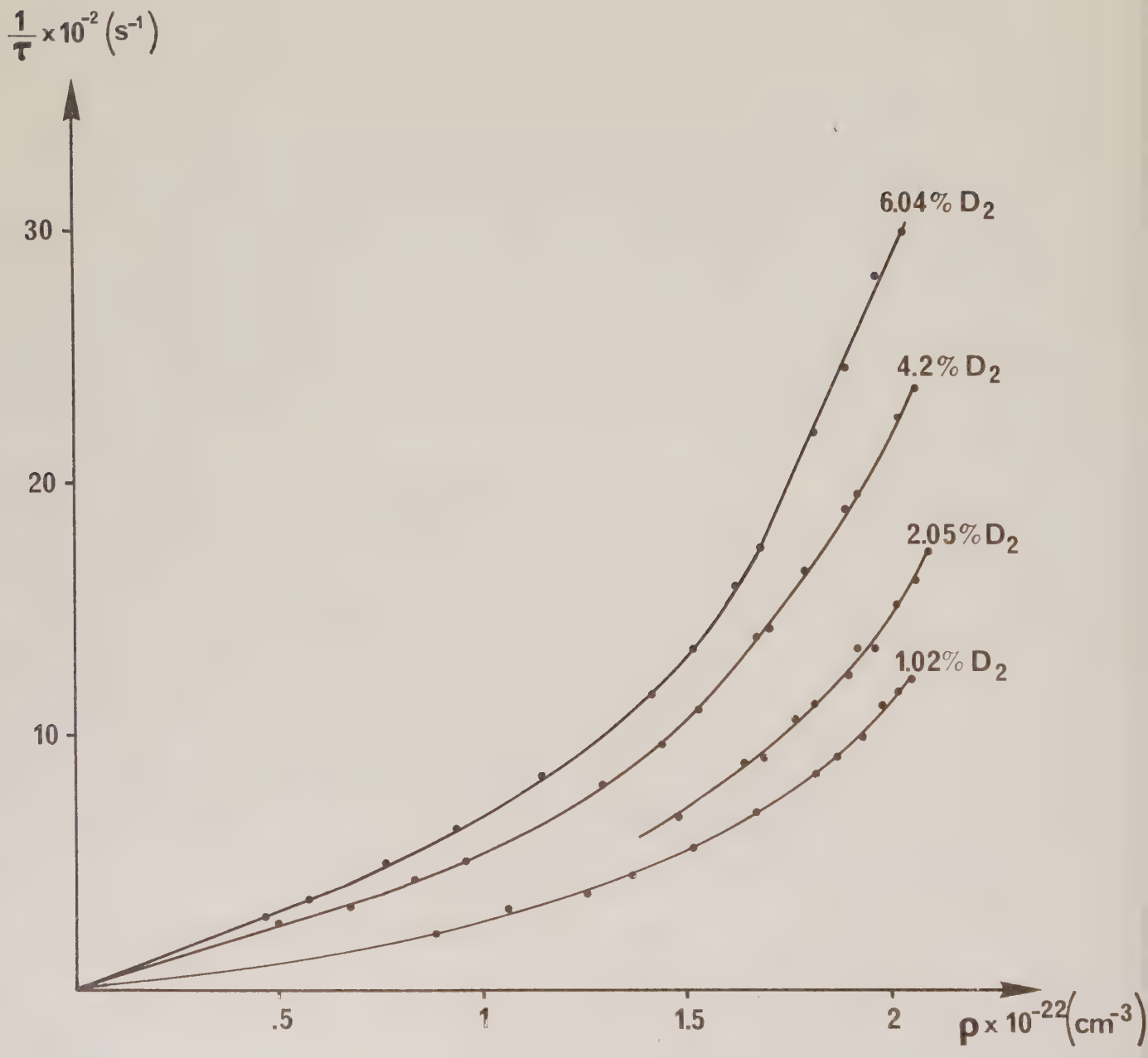


Figure 2 : Isothermes de relaxation pour les quatre concentrations en D_2 étudiées.

Quand la concentration en deutérium augmente, le temps de relaxation diminue. Le processus de désexcitation du deutérium par lui-même, plus efficace que le processus de désexcitation par l'argon est, en effet, favorisé par une augmentation de la concentration.

2. Variation du temps de relaxation avec la concentration en deutérium

Des quatre courbes isothermes de la figure 2, nous déduisons un réseau de courbes donnant la variation de l'inverse du temps de relaxation en fonction de la concentration en deutérium à diverses densités (ρ varie de $0{,}5 10^{22}$ à $2 . 10^{22}$ molécules par cm^3). Ce réseau de courbes est porté sur la figure 3.

A la précision de nos mesures et dans le domaine de concentration considéré ces courbes sont des droites ; $1/\tau$ nous apparaît donc avoir une variation affine en concentration en D_2.

Lorsque la concentration tend vers 0, nous nous approchons de la situation où le deutérium est infiniment dilué dans l'argon ; les interactions D_2-D_2 n'interviennent plus. En considérant les ordonnées à l'origine des droites de la figure 3, nous pouvons étudier le cas pur de désexcitation du deutérium par l'argon.

En considérant les pentes de ces droites, nous pourrons, au contraire, étudier la désexcitation du deutérium par lui-même en matrice d'argon liquide.

3. Cas limites : D_2 infiniment dilué dans l'argon

Interactions D_2-D_2 en matrice d'argon

Phénoménologiquement, la variation du temps de relaxation avec la concentration x en deutérium peut s'écrire :

$$\frac{1}{\tau\rho} = k_{D_2-D_2}(T)\ g^{*}_{D_2-D_2}(\rho,T,x)x + k_{D_2-Ar}(T)\ g^{*}_{D_2-Ar}(\rho,T,x)(1-x)$$

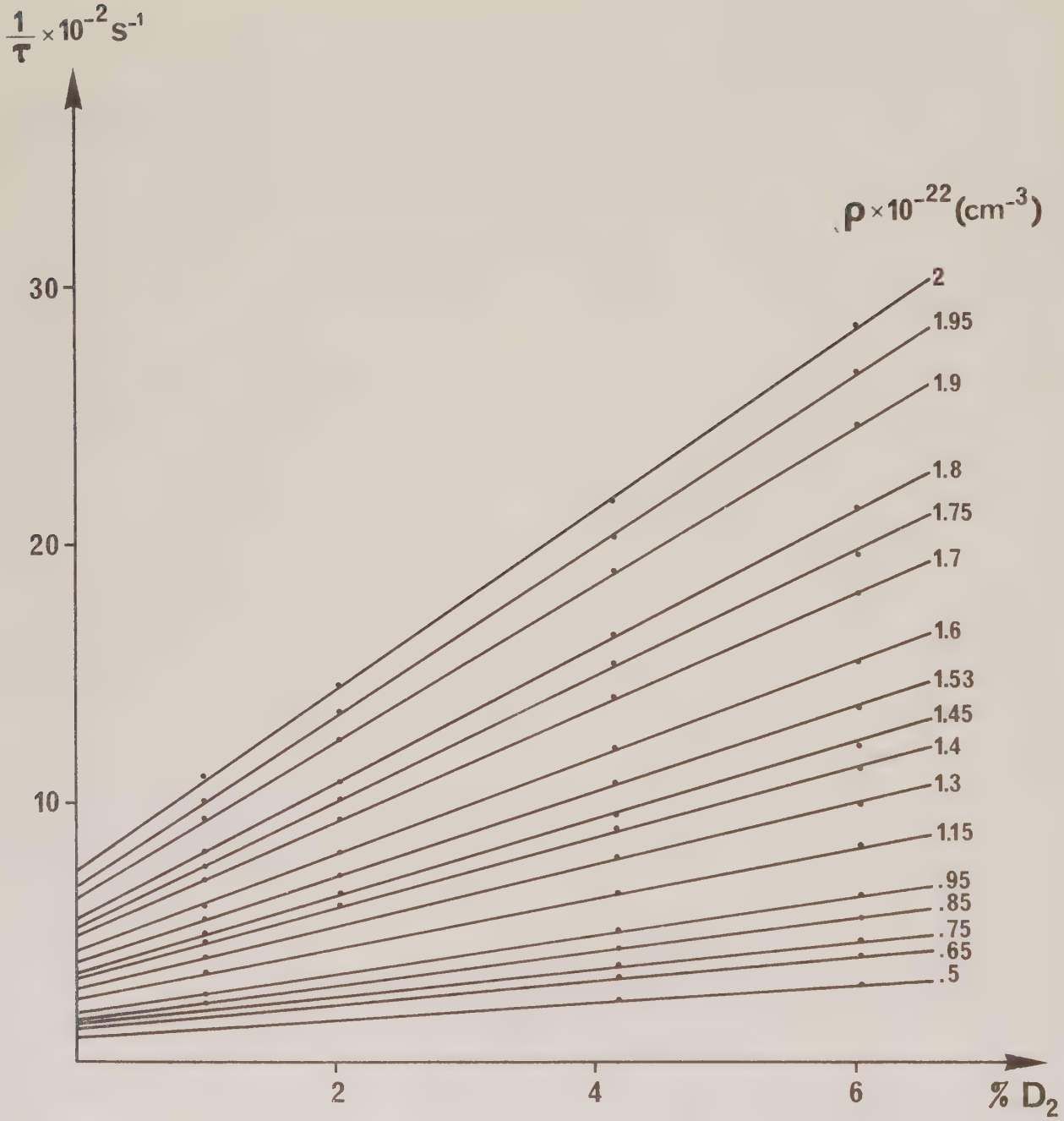


Figure 3 : Variation de l'inverse du temps de relaxation avec la concentration en D_2 à diverses densités.

où $k_{D_2-D_2}$ et k_{D_2-Ar} sont les constantes de désexcitation du deutérium par lui-même et par l'argon dans le gaz. Les fonctions $g^*_{D_2-D_2}$ et $g^*_{D_2-Ar}$, purement expérimentales, permettent de rendre compte de la non-linéarité des courbes $\tau^{-1} = f(\rho)$ (figure 2). La mise en facteur de x dans cette expression fait apparaître plus clairement la dépendance en concentration :

$$\frac{1}{\tau\rho} = k_{D_2-Ar}(T) g^*_{D_2-Ar}(\rho,T) + \left(k_{D_2-D_2}(\rho,T) - k_{D_2-Ar}(T)\right) g^*_{D_2-Ar}(\rho,T) \quad x$$

Il apparaît que, dans le domaine de concentration étudié, les g ne dépendent pas de x.

a) D_2 infiniment dilué dans l'argon

On trace $\tau^{-1} = f(\rho)$ à x=0 et T=152°K. La courbe obtenue présente un aspect semblable aux courbes de la figure 2 : une partie linéaire aux faibles densités et une non-linéarité qui apparait lorsque la densité augmente. En considérant la partie linéaire de la courbe, on obtient la constante de désexcitation dans le gaz :

$$k_{D_2-Ar}(152°K) = 10^{-20} cm^3 s^{-1}$$

On obtient ensuite la fonction $g^*_{D_2-Ar}$ en normalisant le comportement du liquide par rapport au comportement dans le gaz. Les variations de $g^*_{D_2-Ar}$ avec la densité sont représentées figure 4.

A faible densité $g^*_{D_2-Ar}$ vaut 1 ; à forte densité, nous obtenons une valeur maximum de $g^*_{D_2-Ar}$ égale à 2,5. Expérimentalement, le processus de relaxation en phase fluide condensée ne semble donc pas fondamentalement différent du processus dans le gaz.

b) Interactions D_2-D_2 en matrice argon

Puisque les fonctions g* tendent vers 1 lorsque la densité tend vers 0, la valeur des pentes des droites de la figure 2, à basse densité, peuvent nous donner la différence $k_{D_2-D_2}(152°K) - k_{D_2-Ar}(152°K)$.

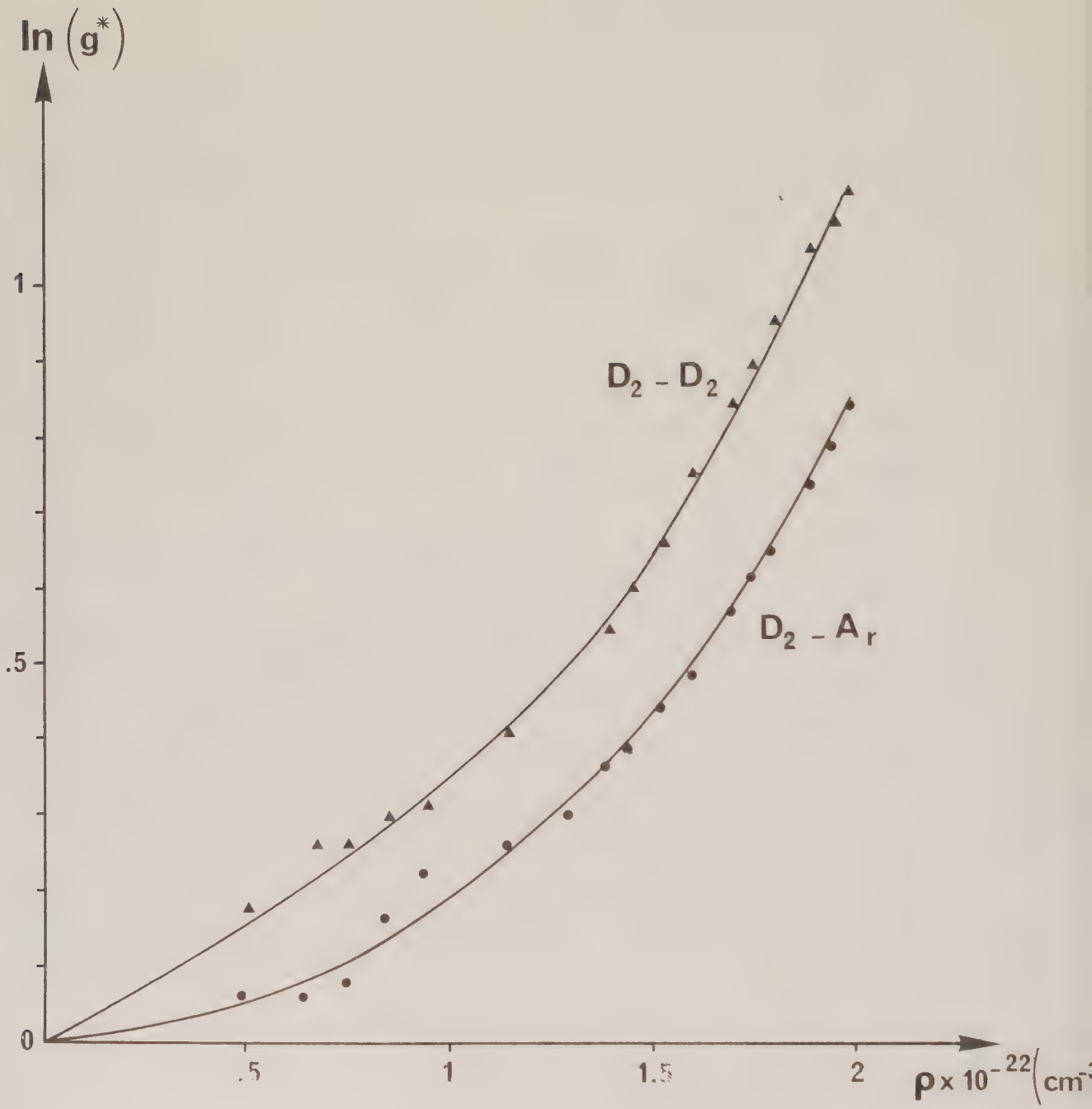


Figure 4 : Nonlinéarité des processus de désexcitation du deutérium infiniment dilué dans l'argon et du deutérium par lui-même en matrice Argon.

Malheureusement, cette méthode manque de précision : nous n'avons pas pu réaliser des expériences à des densités suffisamment basses et de plus c'est à basse densité, où les pentes sont les plus faibles, que nos mesures du temps de relaxation étaient les moins précises.

Nous avons donc dû effectuer quelques mesures dans le deutérium pur à 152°K afin d'obtenir la constante de désexcitation du deutérium par lui-même avec une bonne précision. Nous avons obtenu :

$$k_{D_2-D_2}(152°K) = 4.4\ 10^{-19} cm^3 s^{-1}$$

Connaissant cette valeur expérimentale, nous en déduisons la fonction $g^*_{D_2-D_2}(\rho;152°K)$ dont on a représenté les variations en fonction de la densité figure 5.

Cette fonction permet de rendre compte de la non-linéarité des pentes des droites $\tau^{-1}=f(x)$ en fonction de la densité. Cette non-linéarité, liée à la désexcitation du deutérium par lui-même, apparaît à plus faible densité que la non-linéarité due à la désexcitation par l'argon.

B. COMPARAISON EXPERIENCE-MODELE THEORIQUE

D'après le modèle théorique, le temps de relaxation τ dans un mélange liquide à deux corps s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} = \rho g_{D_2-D_2}(\rho,T,x;\sigma_{D_2-D_2}) k^{\circ}_{D_2-D_2}(T) x + \rho(1-x) g_{D_2-Ar}(\rho,T,x;\sigma_{D_2-Ar}) k^{\circ}_{D_2-Ar}(T)$$

Dans le gaz cette expression devient :

$$\frac{1}{\tau} = \rho g_{D_2-D_2}(0,T;\sigma_{D_2-D_2}) k^{\circ}_{D_2-D_2}(T) x + \rho(1-x) g_{D_2-Ar}(0,T;\sigma_{D_2-Ar}) k^{\circ}_{D_2-Ar}(T)$$

Les fonctions expérimentales g* ont été obtenues en normalisant le comportement du liquide par rapport à celui du gaz, pour chaque processus de désexcitation. On obtient donc théoriquement :

$$g^{th}_{D_2-D_2}(\rho,T) = \frac{(\tau^{-1})^{D_2-D_2}_{liq}}{(\tau^{-1})^{D_2-D_2}_{gaz}} = \frac{g_{D_2-D_2}(\rho,T,x;\sigma_{D_2-D_2})}{g_{D_2-D_2}(0,T,x;\sigma_{D_2-D_2})}$$

et $g^{th}_{D_2\text{-}Ar}(\rho,T) = \dfrac{g_{D_2\text{-}Ar}(\rho,T,x;\sigma_{D_2\text{-}Ar})}{g_{D_2\text{-}Ar}(0,T,x;\sigma_{D_2\text{-}Ar})}$

Nous allons donc pouvoir comparer les fonctions g^* obtenues expérimentalement aux fonctions de distribution de paire du mélange, calculées théoriquement. Les expressions des F.D.P. (chapitre III, (G)) montrent qu'elles dépendent, en toute rigueur, de la concentration en deutérium du mélange. Cependant, pour x petit et pour des faibles différences de diamètres moléculaires, cette dépendance est faible ; nous nous contenterons donc de les calculer dans la limite des faibles concentrations en D_2 (x=0).

1. Comparaison de la fonction $g^*_{D_2\text{-}Ar}$ expérimentale avec la fonction de distribution de paire théorique

Nous allons comparer la fonction expérimentale $g^*_{D_2\text{-}Ar}(T)$ à son expression théorique : $\dfrac{g_{D_2\text{-}Ar}(\rho,T,0;\sigma_{D_2\text{-}Ar})}{g_{D_2\text{-}Ar}(0,T,0;\sigma_{D_2\text{-}Ar})} = g_{D_2\text{-}Ar}(\rho,T,0;\sigma_{D_2\text{-}Ar})\, e^{-\frac{\varepsilon_{D_2\text{-}Ar}}{kT}}$

On commence par déterminer les diamètres de coeur dur en comparant les pentes de la courbe expérimentale et de la courbe théorique aux fortes densités ; dans ce domaine, l'expression de $g_{D_2\text{-}Ar}(\rho,T,0\ ;\ \sigma_{D_2\text{-}Ar})$ est celle d'un mélange de sphères dures.

Sur la figure 5 sont représentés les résultats expérimentaux et la courbe théorique correspondant au mélange de sphères dures de rayons :

σ_{Ar}=3.4Å et σ_{D_2} = 3.0Å $\qquad \sigma_{Ar\text{-}D_2} = \dfrac{\sigma_{Ar}+\sigma_{D_2}}{2}$ = 3.2Å

A forte densité,le mélange se comporte tout-à-fait comme un mélange de sphères dures.

Ensuite, on extrapole la courbe théorique des sphères dures vers les faibles densités. L'écart avec la courbe expérimentale à densité nulle donne la profondeur de puits $\varepsilon_{D_2\text{-}Ar}$. N'ayant pu effectuer des mesures à des densités

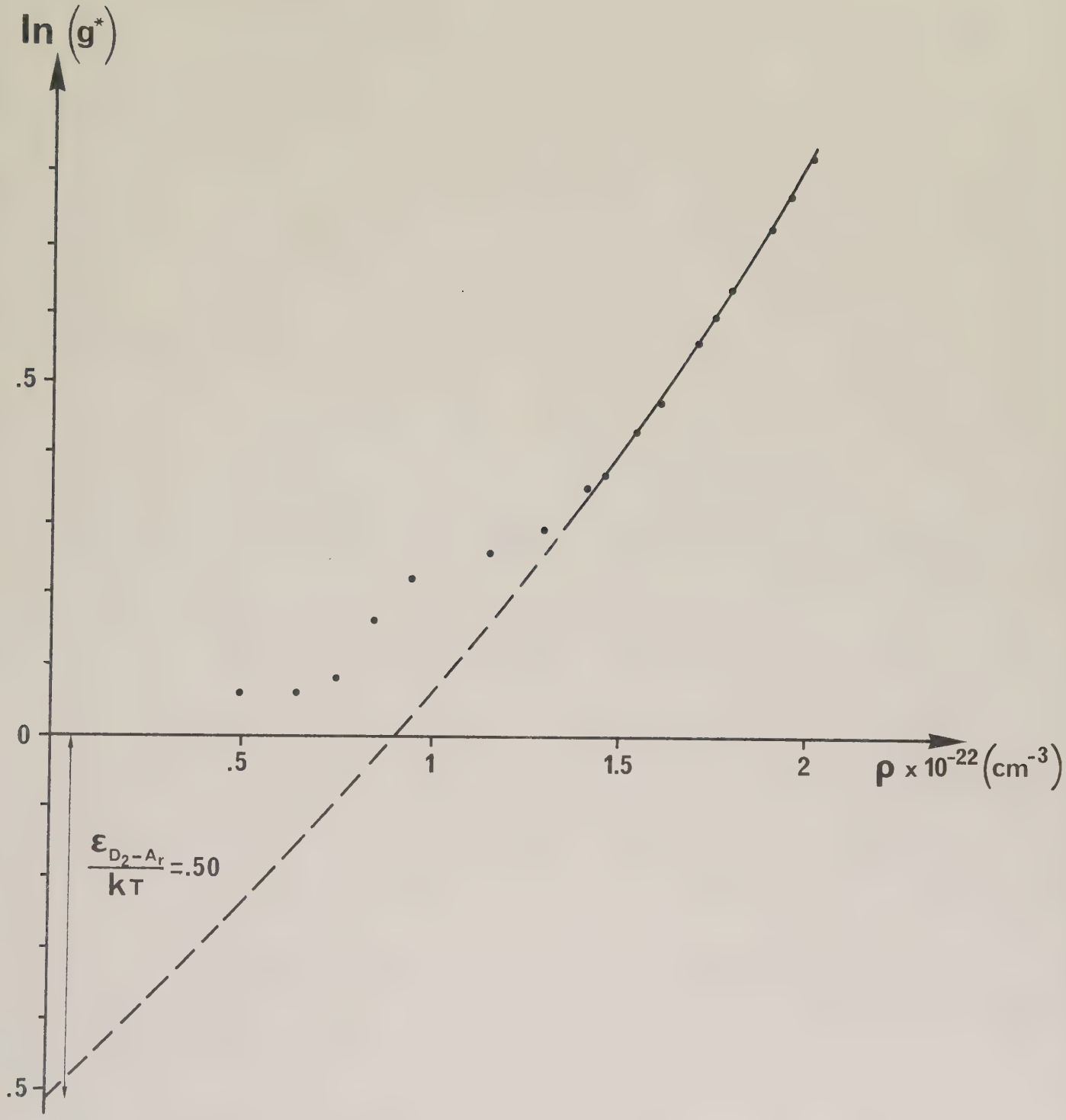


Figure 5 : Comparaison théorie -expérience pour le processus de désexcitation du deutérium infiniment dilué dans l'Argon à 152°K. La courbe en trait plein correspond au mélange de sphères dures σ_A=3.4 Å ; σ_D = 3.0 Å la concentration x en deutérium tendant vers 0.

suffisamment faibles, et ne possédant pas les valeurs analytiques de la F.D.P. aux moyennes densités, nous ne pouvons qu'effectuer une estimation de cet écart en extrapolant la courbe expérimentale. Nous trouvons :

$$\varepsilon_{D_2-Ar} = 75°K \pm 10°K$$

Cette estimation est en accord avec les valeurs usuellement acceptées pour le potentiel intermoléculaire D_2-Argon et les expériences similaires réalisées dans les mélanges hydrogène-argon :

$\sigma_{D_2-Ar} \simeq 3.2Å$	$\varepsilon_{D_2-Ar} = 75°K$	Delalande et Gale	[1]
$\sigma_{D_2-Ar} \simeq 3.23Å$	$\varepsilon_{D_2-Ar} = 75.1°K$	LeRoy et Van Kronendonk	[2]
$\sigma_{D_2-Ar} \simeq 3.23Å$	$\varepsilon_{D_2-Ar} = 75°K$	Jonkman et al.	[3]

2. Comparaison de la fonction $g^*_{D_2-D_2}$ expérimentale avec la F.D.P. correspondante théorique

Le procédé de comparaison de la fonction expérimentale $g^*_{D_2-D_2}$ et de son expression théorique est le même qu'au paragraphe précédent.

Sur la figure 6 sont représentés les résultats expérimentaux et l'expression théorique valable aux fortes densités calculée pour le même couple de paramètres qu'au paragraphe 2. $\{\sigma_A = 3.4Å ; \sigma_D = 3Å\}$. L'accord est bon aux fortes densités, le mélange se comportant comme un mélange de sphères dures et nous obtenons une confirmation des deux rayons obtenus précédemment. Par contre, la détermination du puits de potentiel $\varepsilon_{D_2-D_2}$ se fait avec peu de précision pour les mêmes raisons que pour le puits ε_{D_2-Ar} ; néanmoins, la valeur obtenue est compatible avec les résultats des mesures effectuées dans le deutérium pur ($\varepsilon_{D_2-D_2} = 37°K$, Delalande et Gale [4]) et les valeurs obtenues à l'aide d'autres processus physiques ($\varepsilon = 36.7°K$ [5], $\varepsilon = 37.3°K$ [6][7], $\varepsilon = 33°K$ [8]). Nous trouvons : $\varepsilon_{D_2-D_2} = 40°K \pm 10°K$

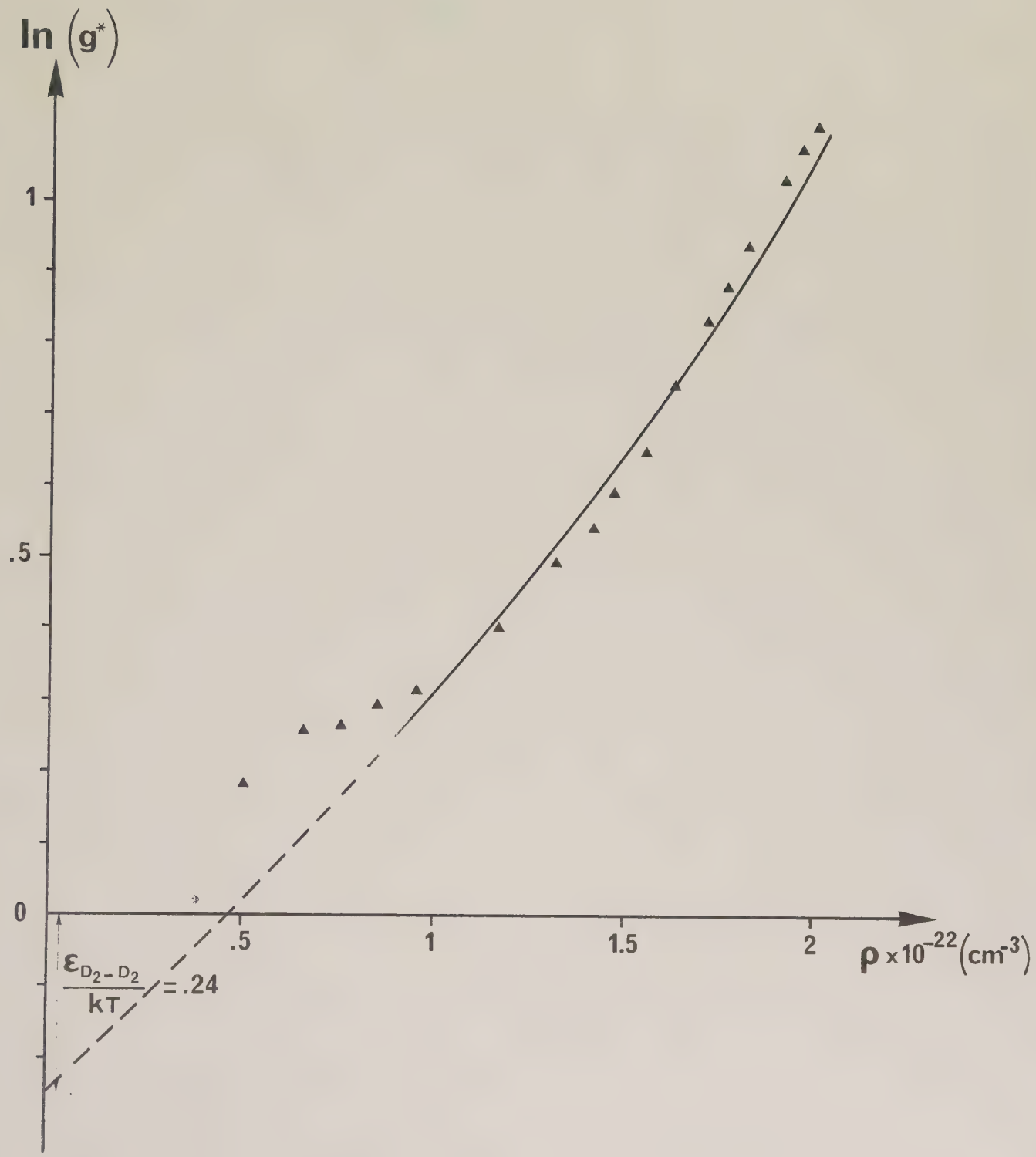


Figure 6 : Comparaison théorie - expérience pour le processus de désexcitation du deutérium par lui-même en matrice Argon à 152 °K.

3. Conclusion

L'accord entre l'expérience et le modèle théorique est bon. Nous pouvons décrire le comportement du mélange deutérium-argon du gaz jusqu'au liquide fortement comprimé à l'aide des quatre paramètres suivants :

$$\begin{cases} \sigma_{Ar} = 3.40 \pm 0.01 \text{Å} \\ \varepsilon_{D_2\text{-}Ar} \simeq 75° \pm 10°K \end{cases} \qquad \begin{cases} \sigma_{D_2} = 3.0 \pm 0.05 \text{Å} \\ \varepsilon_{D_2\text{-}D_2} \simeq 40° \pm 10°K \end{cases}$$

Ces paramètres étant compatibles avec les caractéristiques des potentiels intermoléculaires utilisés pour l'étude de processus de relaxation ou d'autres phénomènes physiques.

Espèce Chimique	ε (°K)	σ (Å)	Phénomène étudié	Auteurs	
H_2, D_2	36.7	2.959	2e coeff. du Viriel	Michels et al.	[5]
	37.3	2.928	2e coeff. du Viriel	Michels, Goudeket	[6]
	33	2.99	Viscosité	Evett, Margeneau	[8]
	37.3	3	Viscosité	Mason, Rice	[7]
	37	3	Relaxation	Delalande, Gale	[4]
Ar	141.2	3.336	Viscosité	Clifford et al.	[9]
	119.8	3.405	2e coeff. du Viriel	Evett, Margeneau	[8]
H_2-Ar	75.1	3.23	Dimères Van de Waals	LeRoy, Van Kronendonk	[2]
	75	3.23	Viscosité	Jonkman et al.	[3]
	75	3.2	Relaxation	Delalande, Gale	[1]

REFERENCES

[1] C. Delalande, G.M. Gale, J. Chem. Phys. 73 (1980) 1918

[2] R.J. LeRoy, J. Van Kronendonk, J. Chem. Phys. 61 (1974) 4750

[3] R.M. Jonkman, G.J. Prangsma, R.A.J. Keijser, H.F.P. Knaap, J.J.M. Beenaker, Physica, 38 (1968) 456

[4] C. Delalande, G.M. Gale, Chem. Phys. Letters 71 (1980) 264

[5] A. Michels, W. de Graaf, T.A. Seholam, Physica 26 (1960) 264

[6] A. Michels, M. Goudeket, Physica 8 (1941) 347

[7] E.A. Mason, W.E. Rice, J. Chem. Phys. 22 (1954) 522

[8] A.A. Evett, H. Margeneau, Phys. Rev. 90 (1953) 1921

[9] A.A. Clifford, P. Gray, N. Platto, J. Chem. Soc. Faraday Trans I 73 (1977) 381

CHAPITRE V

ETUDE DES MELANGES D_2-CH_4-ARGON

A. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Isochores dans le domaine 150°K-200°K
2. Evolution du transfert V-V avec la concentration en CH_4

B. COMPARAISON AVEC LE MODELE THEORIQUE DES TRANSFERTS A PRIORI NON RESONNANTS

1. Comparaison de $g^*_{D_2\text{-}CH_4}$ expérimentale à 152°K avec la FDP théorique correspondante
2. Influence de la température-comparaison à 200°K

C. CONCLUSION

1. Transfert V-V dans le gaz
2. Situation dans le liquide

Dans le chapitre I, nous avons exposé les différents processus de désexcitation du deutérium existant dans un mélange deutérium-méthane-argon. Nous avons constaté la possibilité d'un transfert résonnant D_2-CH_4. Le temps de relaxation tenait compte à la fois des transferts V-T causés par le deutérium et l'argon et du transfert V-V causé par le méthane.

Après avoir étudié les transferts V-T dans le chapitre IV, nous allons consacrer ce chapitre au transfert V-V résonnant D_2-CH_4.

L'écart énergétique entre les deux niveaux excités du deutérium et du méthane est tel ($20cm^{-1}$) que deux corollaires des hypothèses fondamentales du modèle théorique ne sont a priori pas vérifiés :

- localisation de la désexcitation sur le coeur dur du potentiel intermoléculaire, $\hbar\omega_o >> kT$
- non-interférence entre interactions successives : $\omega_o t_c >> 1$

Nous allons donc étudier la dépendance en densité du transfert V-V dans la partie (A) puis nous la comparerons aux prédictions du modèle théorique en (B) et nous conclurons en (C).

A. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le transfert V-V est environ 10^6 fois plus efficace (estimé dans nos expériences) que les transferts V-T. Nous avons donc réalisé des mélanges de concentration en méthane de l'ordre du ppm pour obtenir des temps de relaxation compatibles avec les possibilités de notre détection I.R. (temps de réponse > 300ns). Les pressions partielles correspondantes étaient obtenues par détente du gaz d'un petit volume étalonné ($5cm^3$) vers la bouteille de mélange (51). Nous avons ainsi obtenu des pressions partielles de l'ordre de 10^2mm de Hg avec une précision avoisinant 1%.

1. Isochores dans le domaine 150°K-200°K

Nous avons mesuré le temps de relaxation vibrationnelle du deutérium

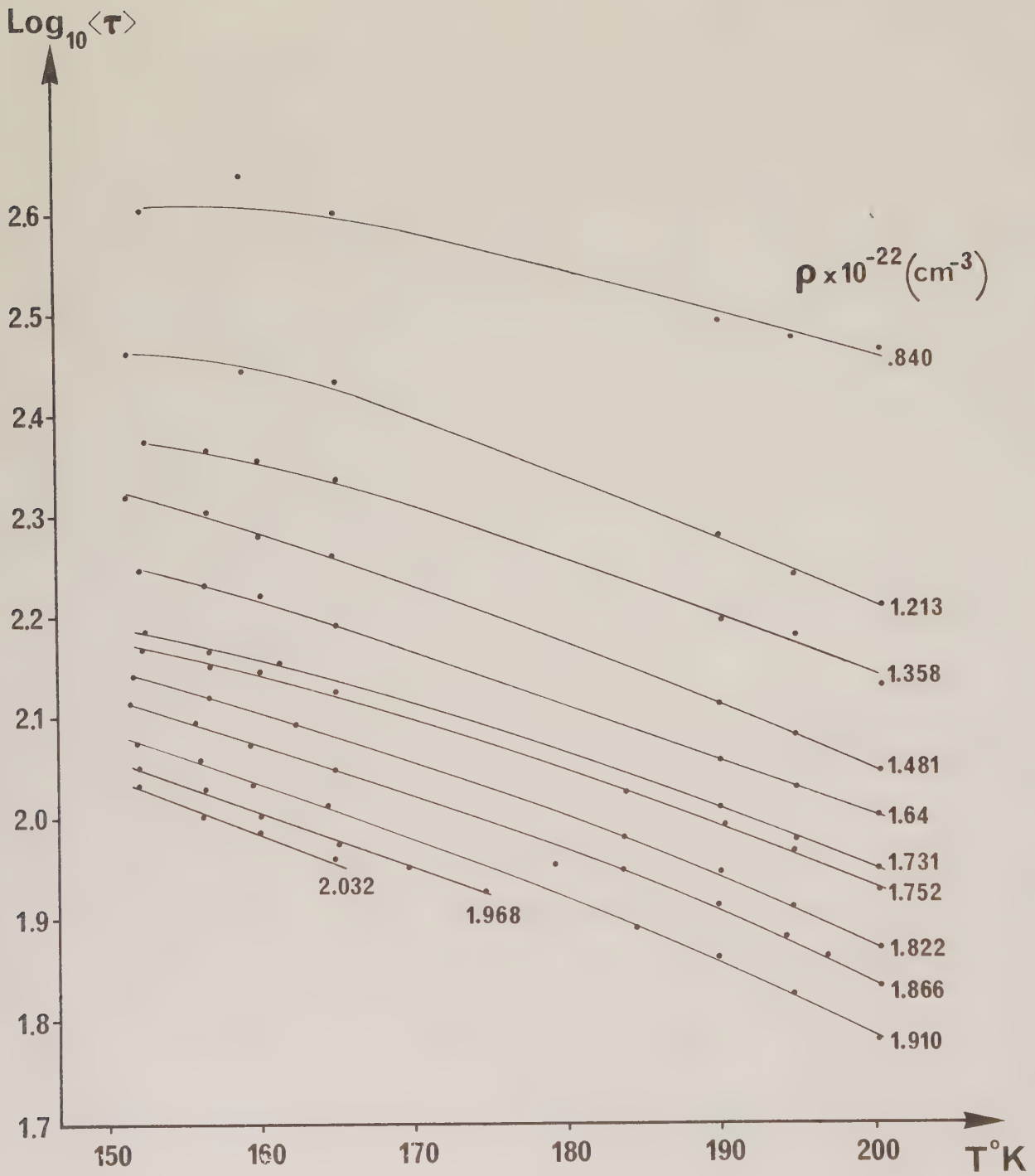


Figure 1 : Isochores de relaxation pour un mélange Argon - deutérium - méthane (6,2 % D_2 - .99 ppm CH_4)

dans deux mélanges de 150°K à 200°K :

0,99 ppm CH_4 6,2% D_2 93,8% Ar

0,52 ppm CH_4 6,4% D_2 93,6% Ar

Les temps mesurés diffèrent d'un facteur 10 du liquide fortement comprimé (60µs) au gaz dilué (600µs).

Nous avons obtenu deux réseaux d'isochores dont un est représenté figure 1. Nous avons ensuite effectué sur chacun de ces réseaux de courbes deux coupes isothermes, à 152°K et 200°K, qui nous donnent la variation du temps de relaxation en fonction de la densité.

Nous avons vu, au cours du chapitre I, que dans un mélange D_2-CH_4-Ar le deutérium peut être désexcité par lui-même, par l'argon et par le méthane. Nous avons vu comment rendre compte des deux premiers processus au cours du chapitre précédent. Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{1}{\tau} = x\rho k_{D_2-D_2}(T) g^*_{D_2-D_2}(\rho,T) + \rho(1-x-y) k_{D_2-Ar}(T) g^*_{D_2-Ar}(\rho,T) + \frac{1}{\tau_{CH_4}}$$

où les g^* sont des fonctions expérimentales, y la concentration en méthane et $\frac{1}{\tau_{CH_4}}$ caractérise le transfert D_2-CH_4.

Notre connaissance des deux premiers termes nous permet d'isoler $\tau^{-1}_{CH_4}$. Nous obtenons ainsi $\tau^{-1}_{CH_4}$ pour deux ooncentrations en méthanes à 152°K et à 200°K pour des densités variant de 0,7 10^{22} à 2 10^{22} molécules par cm^3 (figure 2). A basse densité, la variation de $\tau^{-1}_{CH_4}$ est linéaire en densité ; la non-linéarité apparaît à des densités relativement élevées (10^{22} molécules par cm^3). Lorsque la concentration en méthane augmente τ_{CH_4} diminue ; les chocs D_2-CH_4 sont plus fréquents, D_2 se désexcite plus vite.

Pour rendre compte de la non-linéarité de $\tau^{-1}_{CH_4}$, nous introduisons la fonction expérimentale $g^*_{D_2-CH_4}(\rho,T,x,y)$ qui dépend de la densité, de la température et, éventuellement, des concentrations en deutérium et méthane.

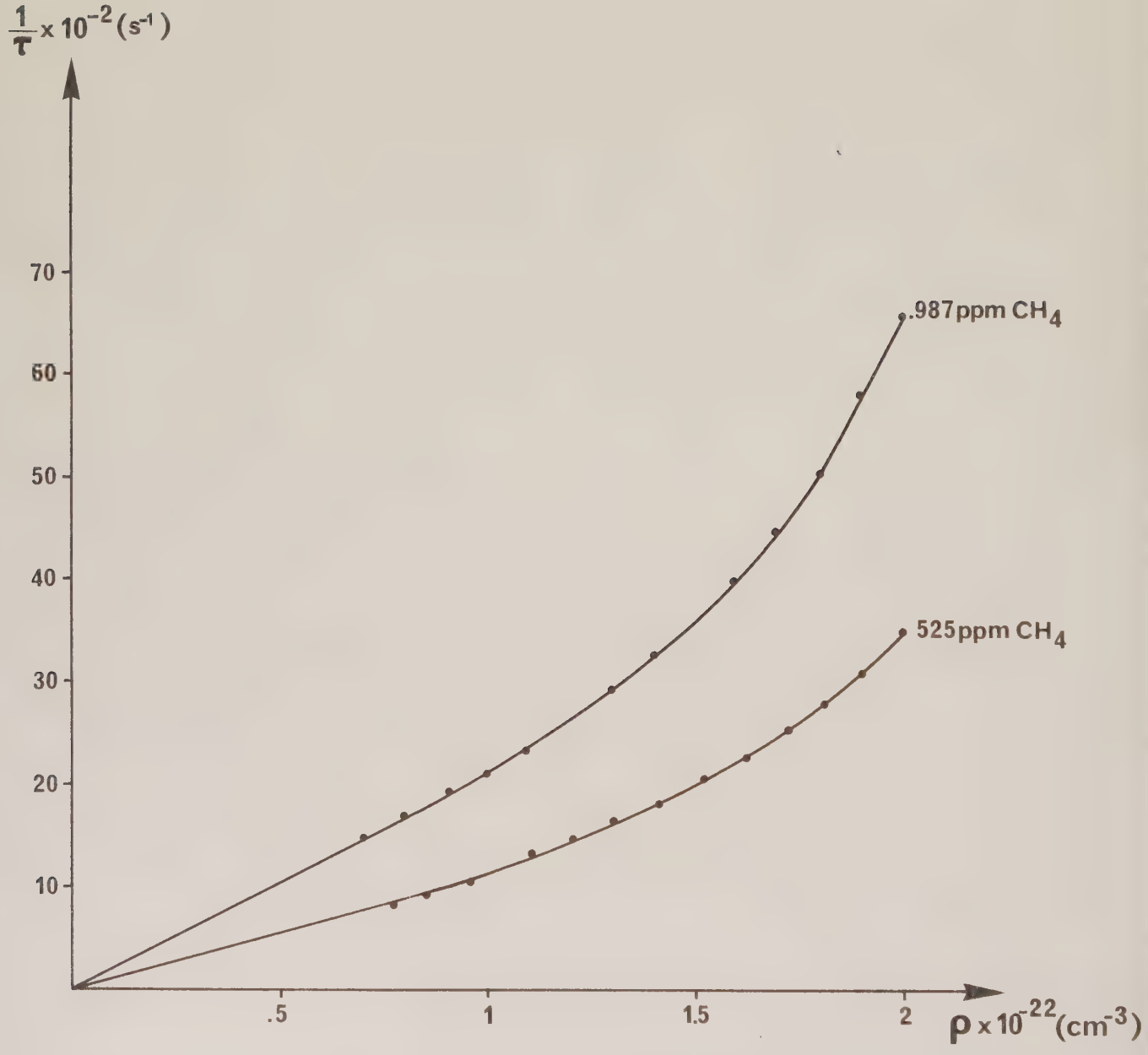


Figure 2 : Variation de $\tau^{-1}_{CH_4}$ avec la densité globale du mélange pour deux concentration en méthane à la température de 152°K

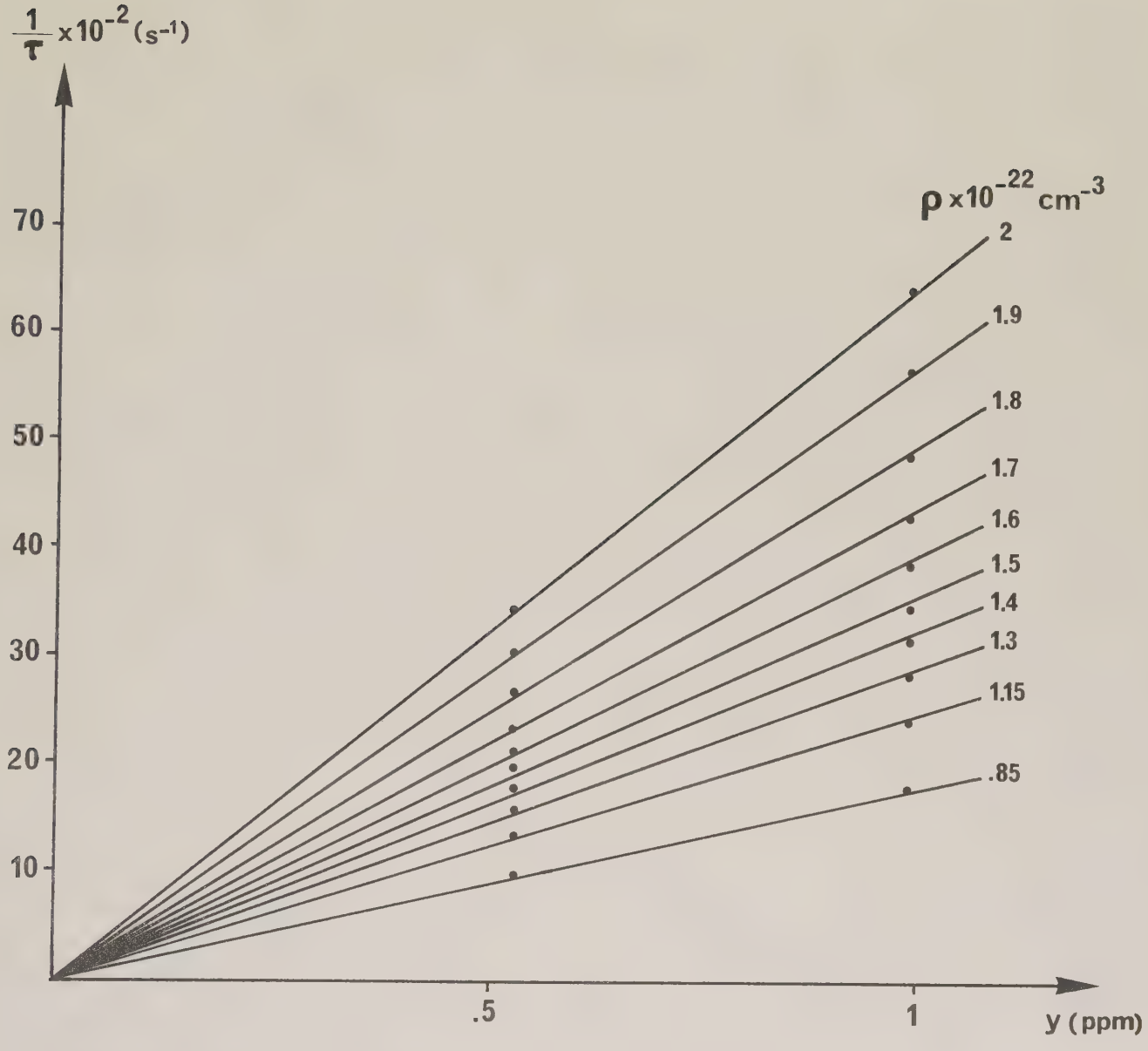


Figure 3 : Variation du temps de transfert V-V du deutérium vers le méthane en fonction de la concentration en méthane à la température de 152 °K

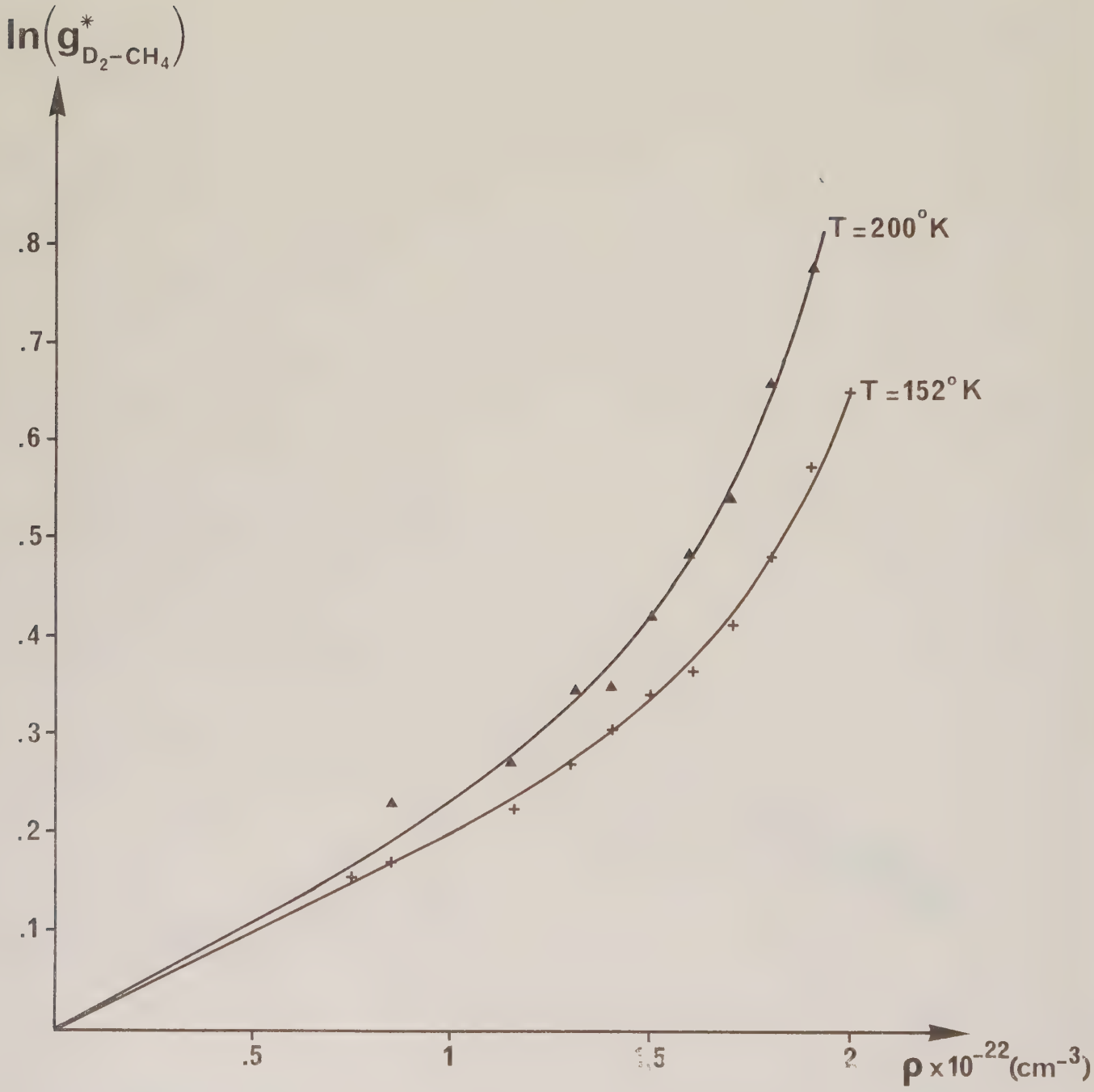


Figure 4 : Variation du logarithme népérien de $g^*_{D_2-CH_4}$ en fonction de la densité à T = 152 °K et T = 200°K

L'écriture employée pour la description du transfert V-V est analoque à celle que nous avons utilisée pour décrire les transferts V-T au chapitre IV.

2. Evolution du transfert V-V avec la concentration en CH_4

Des courbes isothermes $\tau^{-1}_{CH_4} = f(\rho)$, nous déduisons la variation de $\tau^{-1}_{CH_4}$ avec la concentration en méthane pour les deux températures considérées. On a représenté le réseau de courbes obtenu pour T = 152°K sur la figure 3. Dans le petit domaine de concentrations considéré, les courbes obtenues sont des droites passant par l'origine (le processus de désexcitation D_2-CH_4 disparaît avec CH_4). Les pentes de ces droites nous fournissent les valeurs de la fonction $g^*_{D_2-CH_4}$ qui ne dépend donc que de ρ et T.

Sur la figure 4, sont représentées les variations de $g^*_{D_2-CH_4}$ (ρ , 152°K) et de $g^*_{D_2-CH_4}$ (ρ , 200°K) en fonction de la densité totale du mélange.

Comme pour les transferts V-T, nous n'obtenons pas une non-linéarité très importante (facteur 2) ; le processus de transfert V-V ne semble donc pas fondamentalement modifié en phase liquide.

La non-linéarité apparaît à des densités plus basses à 200°K qu'à 152°K, $g^*_{D_2-CH_4}$ (ρ , 200°K) augmentant plus rapidement que $g^*_{D_2-CH_4}$ (ρ , 152°K).

B. COMPARAISON AVEC LE MODELE THEORIQUE DES TRANSFERTS A PRIORI NON RESONNANTS

Nous allons appliquer au transfert V-V exactement le même traitement qu'aux transferts V-T du chapitre précédent, sans nous préoccuper de la validité du modèle théorique.

1. Comparaison de $g^*_{D_2-CH_4}$ expérimentale à 152°K avec la FDP théorique correspondante

Comme dans le chapitre IV, on a reporté sur la figure 5 les résul-

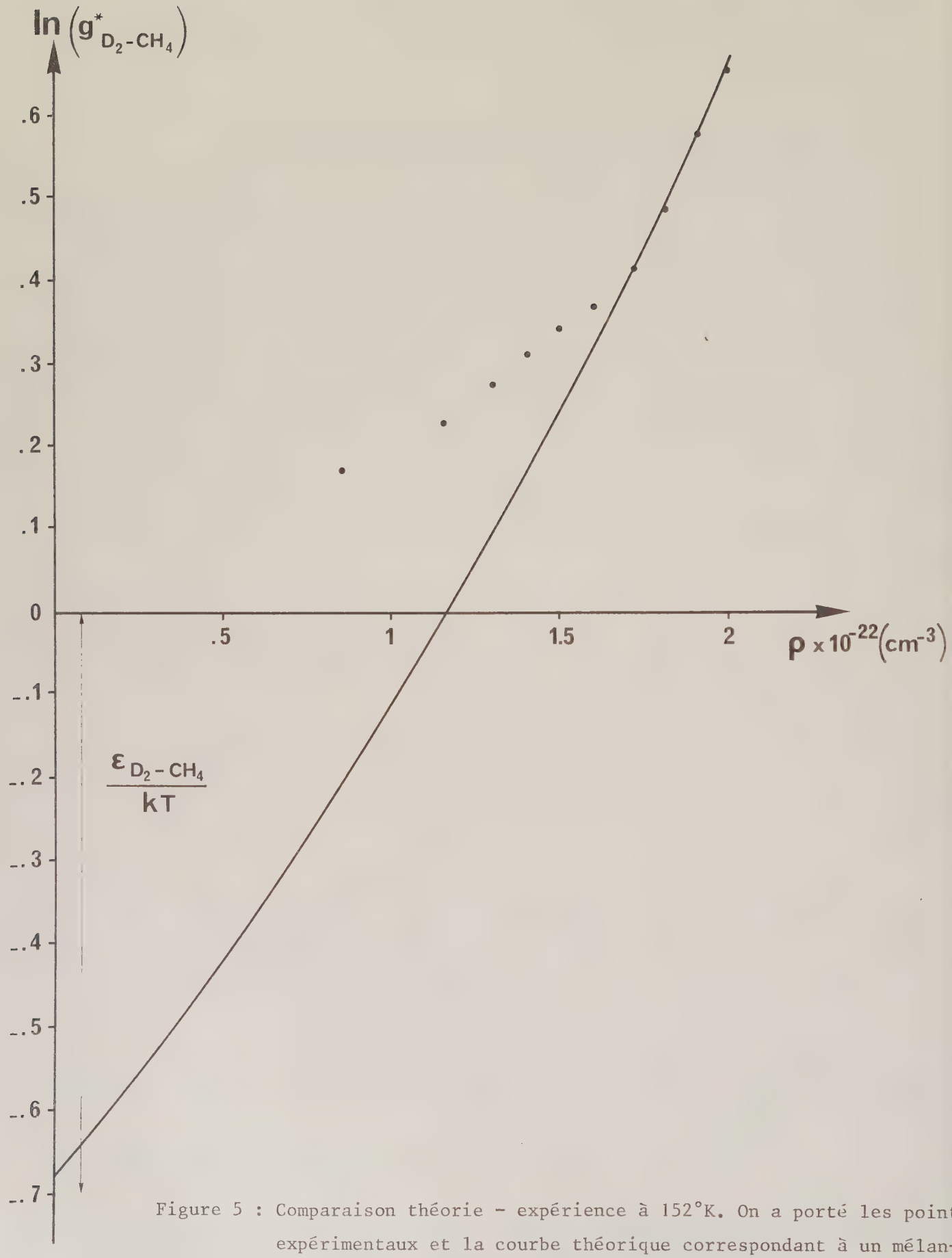


Figure 5 : Comparaison théorie - expérience à 152°K. On a porté les points expérimentaux et la courbe théorique correspondant à un mélange de sphères dures D_2 - CH_4 - Ar défini par σ_A=3,4 Å ; σ_D = 3.0 Å ; σ_c = 3.6 Å

tats expérimentaux et la courbe théorique obtenue à partir des potentiels à coeur dur ayant les rayons suivants :

σ_A=3.4Å σ_D=3.0Å σ_C=3.6Å

L'accord théorie-expérience est bon aux fortes densités ; le mélange se comporte comme un mélange de sphères dures. C'est dans cette zone de densité que se fait la détermination de σ_C , en recherchant la pente de la courbe théorique qui s'accorde le mieux avec les points expérimentaux. La précision de la mesure de σ_C est de l'ordre de 6%.

Le puits de potentiel $\varepsilon_{D_2-CH_4}$ est obtenu en comparant les ordonnées à l'origine de la courbe expérimentale extrapolée et de la courbe théorique. N'ayant par les valeurs analytiques théoriques de $g_{D_2-CH_4}$ aux moyennes densité, et n'ayant pas pu effectuer des mesures à faible densité, l'extrapolation est peu précise (20%).

Nous décrivons donc le transfert V-V D_2-CH_4 à l'aide des deux paramètres : σ_C=3.6Å ± 0.2Å et $\varepsilon_{D_2-CH_4}$=100°K ± 20°K

Il faut de plus remarquer que le mélange se comporte en sphères dures à des densités plus importantes que pour les processus D_2-D_2 et D_2-Ar . Ceci provient du fait que le puits de potentiel $\varepsilon_{D_2-CH_4}$ est plus profond que les puits $\varepsilon_{D_2-D_2}$ (37°K) et ε_{D_2-Ar} (75°K) : le comportement en sphères dures est atteint quand le puits de potentiel n'est plus ressenti par les molécules. Plus le puits est profond, plus ce comportement est atteint tard (voir les calculs effectués dans le cas d'un corps pur). [10].

Il nous reste à comparer les paramètres trouvés aux paramètres des potentiels intermoléculaires du méthane utilisés lors de l'étude d'autres phénomènes physiques : n'ayant pas de références sur le potentiel intermoléculaire CH_4-D_2, nous avons estimé sa profondeur de puits en prenant la moyenne quadratique des profondeurs de puits du deutérium (37°K) et du méthane :

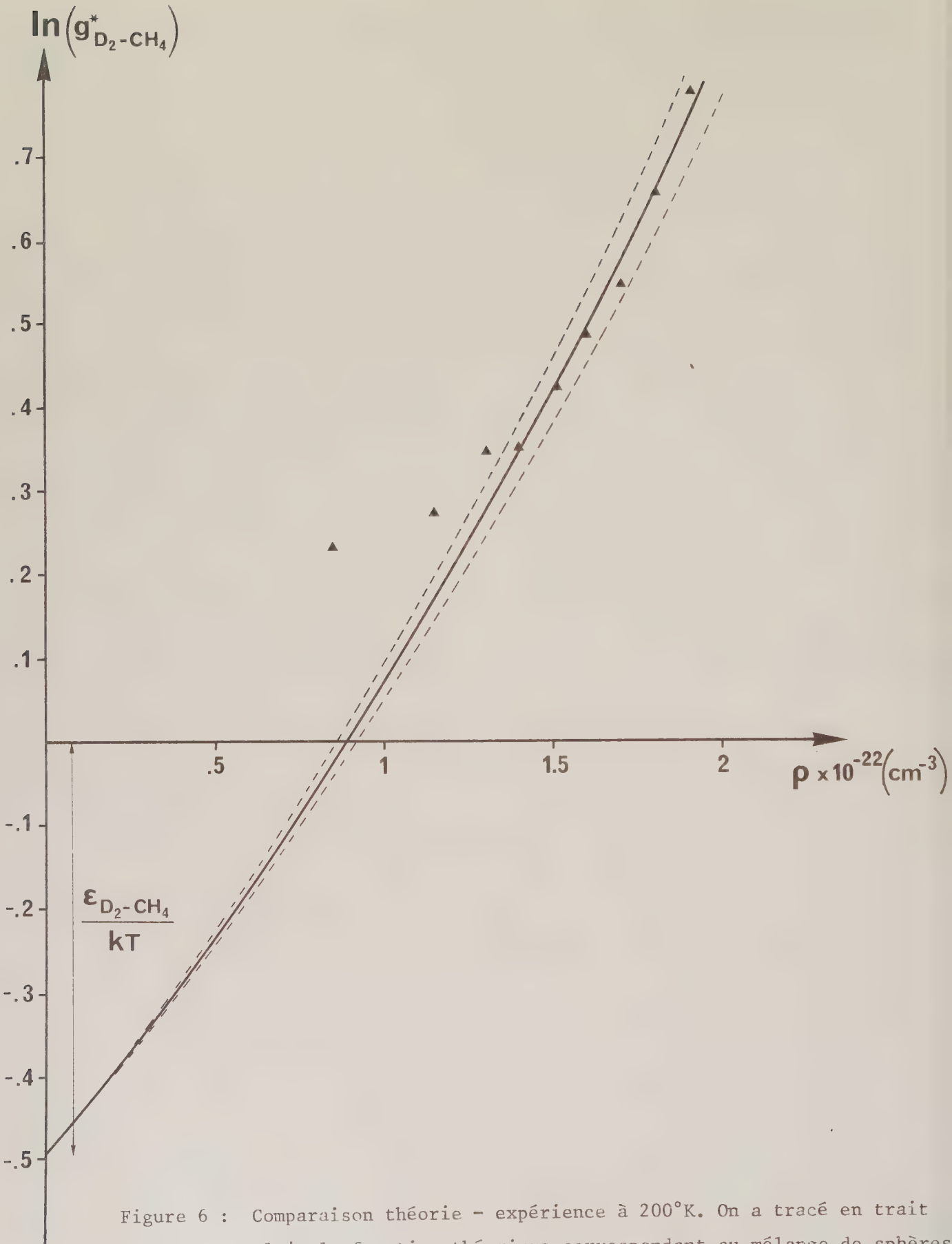


Figure 6 : Comparaison théorie - expérience à 200°K. On a tracé en trait plein la fonction théorique correspondant au mélange de sphères dures D_2 - CH_4 - Ar défini par σ_A = 3.4 Å ; σ_D = 3.0 Å ; σ_c = 3.6 Å. On a tracé en pointillé les courbes obtenues pour σ_c =3 Å et σ_c = 4.2 Å.

σ_c(Å)	$\varepsilon_{CH_4-CH_4}$(°K)	$\varepsilon_{D_2-CH_4}$(°K)	Auteurs
3.8	140	72	Hirschfelder et al [1]
3.5	220	90	Mathews et al [2]
3.6	170	80	Williams [3]
3.5	240	94	Tabisz [4]
3.5	210	88	Righini et al [5]
3.7	160	77	Clifford et al [6]

Nos valeurs semblent en bon accord avec les valeurs utilisées par les auteurs cités ci-dessus, l'accord se révélant meilleur avec les références les plus récentes.

Enfin, nous avons obtenu la constante $k_o^{D_2-CH_4}$ (152°K) de désexcitation du deutérium par transfert V-V :

$$k_o^{D_2-CH_4}(152°K) = .88\ 10^{-13}\ s^{-1}$$

Ce qui nous donne une constante de désexcitation dans le gaz :

$$k^{D_2-CH_4}(152°K) = k_o^{D_2-CH_4}(152°K)\ e^{\frac{\varepsilon_{D_2-CH_4}}{kT}} = 1.7\ 10^{-13}\ cm^3\ s^{-1}$$

2. Influence de la température - Comparaison à 200°K

Sur la figure 6, sont représentés les résultats expérimentaux à 200°K et la courbe théorique correspondant au mélange de sphères dures du paragraphe précédent. Nous y avons aussi illustré la précision limitée de la détermination de σ_c en traçant les courbes obtenues pour σ_c=3Å et σ_c=4.2Å (écart de 17%). Nous obtenons une nouvelle estimation du puits de potentiel $\varepsilon_{D_2-CH_4}$ qui est compatible avec la valeur obtenue en 1.

Les propriétés de relaxation du mélange sont donc aussi bien décrites à 200°K qu'à 152°K à l'aide des paramètres : σ_c=3.6Å ± 0.2Å et $\varepsilon_{D_2-CH_4}$=100°K ± 20°K . La constante de désexcitation dans le gaz vaut à 200°K : $k(T) = 1.8\ 10^{-13}\ cm^3\ s^{-1}$.

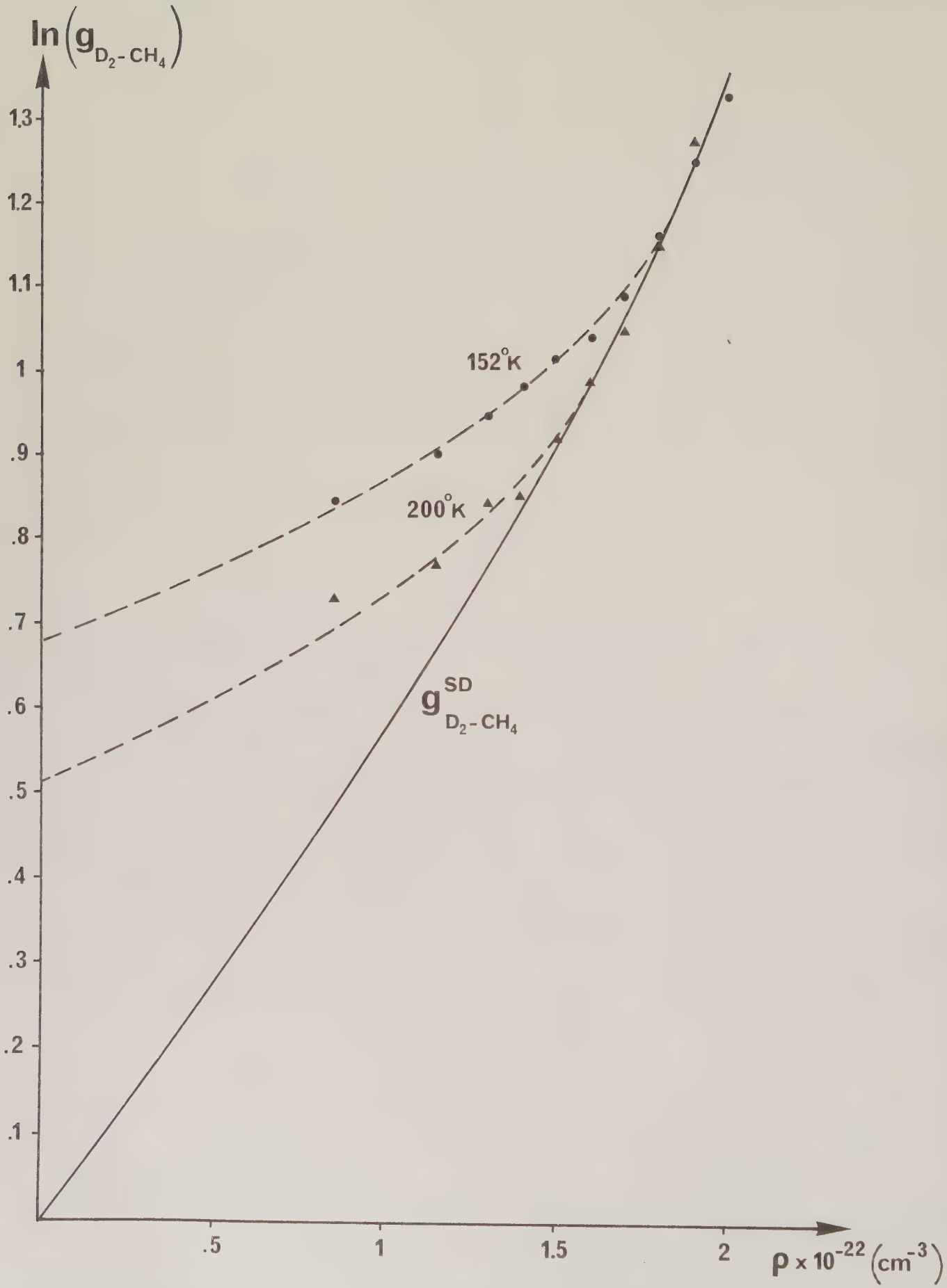


Figure 7 : Influence de la température sur la désexcitation du deutérium par le méthane. On a porté $g^*_{D_2-CH_4}$ à 152°K et 200°K ainsi que la fonction $g^{SD}_{D_2-CH_4}$ d'un mélange de sphères dures.

L'étude du transfert V-V D_2-CH_4 à deux températures a pour but de mettre en évidence l'influence du puits de potentiel attractif $\varepsilon_{D_2-CH_4}$.

A 200°K, le mélange se comporte comme un mélange de sphères dures à partir de la densité $\rho = 1.1\ 10^{22}$ at/cm³ alors qu'à 152°K cette limite est atteinte pour $\rho = 1.7\ 10^{22}$ at/cm³. Le puits de potentiel attractif a moins d'importance à 200°K $(\frac{\varepsilon}{kT} \simeq .5)$ qu'à 152°K $(\frac{\varepsilon}{kT} \simeq .66)$. Les molécules se comportent comme des sphères dures à partir du moment où elles ne ressentent plus la partie attractive du potentiel ; il n'est donc pas étonnant que cette limite soit atteinte plus rapidement à 200°K qu'à 152°K. La figure 7 illustre ce propos ; on y a représenté les fonctions $g_{D_2-CH_4}$ expérimentales à 152°K et 200°K et la fonction théorique des sphères dures.

C. CONCLUSION

1. Transfert V-V dans le gaz

Nous allons comparer les probabilités de transfert dans le gaz trouvées expérimentalement avec les résultats d'un modèle simple de transfert V-V exposé par Yardley [7]. Il distingua deux types de transfert : le premier est causé par des forces essentiellement à longues portées, le second par des forces à courtes portées.

- Cas des forces à longues portées : nous n'entrerons pas dans le détail du modèle et ne retiendrons que le résultat concernant la dépendance en température de la probabilité de transfert : $\langle P \rangle \propto T^{-1}$.

- Cas des forces à courtes portées : il considère le choc de deux molécules A-B et C-D ; chaque molécule est considérée comme un oscillateur harmonique. Le potentiel d'interaction est un potentiel exponentiel à courte portée. On trouve la probabilité de transfert résonnant :

$$\langle P \rangle = \frac{CD}{(B+C)(A+D)AB} \quad \frac{2\mu kT}{\omega^2 L^2}$$

où A,B,C,D sont les masses des atomes considérés, μ la masse réduite du système (A,B,C), ω la pulsation de la vibration de l'oscillateur harmonique et L la portée du potentiel répulsif.

Pour l'application numérique, on prend $\omega \simeq 3000 cm^{-1}$; la portée du potentiel est celle des potentiels utilisés par Calvert [8] pour l'hydrogène : $L \simeq .3Å$. On considère le choc des deux espèces D-D et $H-CH_3$, ce qui donne en unité de masse atomique A=B=2, C=1, D=15.

On trouve alors $\langle P \rangle \simeq 3\ 10^{-4}$ à 150°K

$\langle P \rangle \simeq 4\ 10^{-4}$ à 200°K.

Expérimentalement, nous mesurons un temps de relaxation. Il suffit de calculer la fréquence de collision pour trouver la probabilité de désexcitation. Dans l'argon liquide, cette fréquence de collision est $\nu = \nu_o g(\sigma)$ avec $\nu_o = 4\rho\sigma^2 (\frac{\pi kT}{m})^{1/2}$, [9].

T(°K)	150	200
$\tau^{-1}_{CH_4}$ (s^{-1}) pour 1ppm CH_4 à $\rho=1.9\ 10^{22}$	$5.8\ 10^3$	$7.5\ 10^3$
ν (s^{-1})	$.99\ 10^{13}$	$1.5\ 10^{13}$
$\langle P \rangle$	$5.9\ 10^{-4}$	$6.5\ 10^{-4}$

L'ordre de grandeur de la probabilité calculée théoriquement est bon. Le modèle théorique prévoit une augmentation de la probabilité de transfert avec la température ($\langle P \rangle \propto T$). Cette prévision est confirmée par l'expérience, toutefois l'augementation observée est moins importante que prévu. Ceci peut s'expliquer par le fait que le modèle théorique ne considère pas la partie attractive du potentiel intermoléculaire et ne tient donc pas compte de la formation possible de dimères.

Le sens de la variation en température et l'ordre de grandeur du calcul théorique semblent donc confirmer que ce sont des forces à courtes portées qui sont responsables du transfert V-V résonnant D_2-CH_4. En effet, dans le cas où les forces à longues portées interviennent, la variation de température se fait en sens inverse.

2. Situation dans le liquide

Nous avons vu au cours de ce chapitre que le modèle théorique permettait de rendre compte de la variation en densité du transfert V-V résonnant du deutérium vers le méthane.

Pourtant deux hypothèses du modèle théorique restent à vérifier :

- Localisation de la désexcitation : on a vu au chapitre III que, dans le cas d'un transfert V-T, la désexcitation pouvait être considérée localisée sur la partie répulsive du potentiel intermoléculaire si $\hbar\omega_o >> kT$; or, ici, l'écart énergétique entre les niveaux du méthane et du deutérium ($20cm^{-1}$) n'est pas grand devant kT ($140cm^{-1}$).

Cependant au paragraphe 1 nous avons montré que les forces responsables du transfert V-V sont des forces à courtes portées. Tout se passe donc comme si la désexcitation était localisée sur la partie répulsive du potentiel. Cette constation élargit considérablement le champ d'application du modèle théorique qui pourra s'appliquer à tous les transferts V-V causés par des interactions à courtes portées.

- Non-interférence des interactions successives : la condition $\omega_o t_c >> 1$ démontrée pour les transferts V-T devient $\Delta\omega_o t_c >> 1$. $\Delta\omega_o$ vaut $20cm^{-1}$, t_c, temps entre deux collisions d'une molécule de D_2 avec une molécule de CH_4, pour une concentration en méthane de 1ppm vaut environ $10^{-7}s$. La condition se trouve donc a priori encore vérifiée. Cependant, du fait de l'effet de cage,

une molécule de D_2 excitée peut rencontrer plusieurs fois de suite une même molécule de CH_4 ; il se produit donc probablement des groupements de collisions successives espacés de 10^{-7}s, le temps de corrélation étant de l'ordre de 10^{-13}s à l'intérieur de chaque groupement. Pour ces groupements de collision, la condition de non-interférence est mal vérifiée. Il faut donc penser que cet effet ne joue pas. On peut également remarquer que l'approche adoptée ici, qui consiste à assimiler deux oscillateurs de fréquences ω_1 et ω_2 à un seul oscillateur de fréquence $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ est très grossière ; en particulier, la phase propre de chaque oscillateur, essentielle pour traiter un phénomène d'interférence n'est pas prise en compte.

En résumé, nous pouvons décrire la variation de densité du transfert V-V du deutérium vers le méthane avec le même formalisme simple qui a permis la description des transferts V-T.

Pour cela, nous avons défini le potentiel intermoléculaire D_2-CH_4 par un puits de potentiel $\varepsilon_{D_2\text{-}CH_4}$ de 100°K et un rayon de coeur dur de 3,6Å. Le calcul des constantes de désexcitation dans le gaz nous a permis de montrer que ce transfert V-V était causé par des interactions à courte portée, ce qui laisse présager la validité du modèle théorique pour tous les transferts V-V de ce type.

REFERENCES

[1] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, Molecular theory of gases and liquids (Wiley, New York, 1954)

[2] G.P. Mathews, E.B. Smith, Mol. Phys. 31 (1976) 1719

[3] D.E. Williams, J. Chem. Phys. 47 (1967) 4680

[4] G.C. Tabisz, Chem. Phys. Letters 52 (1977) 125

[5] R. Righini, K. Maki, M.L. Klein, Chem. Phys. Letters 80 (1981) 301

[6] A.A. Clifford, P. Gray, N. Platts (1976)

[7] J.T. Yardley, Introduction to molecular energy transfer (Ac. Press, N.Y. (1980).

[8] J.B. Clavert, J. Chem. Phys. 56 (1972) 5071

[9] J.P. Hanssen, J. McDonald, Theory of simple liquids (1976) Academic Press

[10] C. Delalande, Thèse de Doctorat d'Etat

CONCLUSION

Notre mesure du temps de relaxation comprend deux phases : une phase d'excitation de durée brève devant le temps de relaxation et une phase d'observation de l'évolution du milieu excité.

Pour exciter le milieu à étudier, nous avons mis au point un laser chimique (HF) à cavité instable fonctionnant à la cadence d'un demi-hertz. Ce laser est pourvu d'une alimentation en gaz à circuit fermé qui assure le recyclage du gaz non utilisé au cours de la réaction chimique.

Le but de notre étude du temps de relaxation était de comparer la situation du liquide à celle du gaz dilué en passant continûment de l'une à l'autre. Nous avons mis au point à cet effet un nouveau type de cuve haute pression permettant des études à pression élevée (1500bars).

Nous avons ainsi obtenu une vaste possibilité d'investigation, en température et en densité, nécessaire à l'obtention du grand nombre de données expérimentales utiles à une bonne comparaison théorie-expérience.

Dans les mélanges deuterium-argon, nous avons étudié le transfert V-T de l'énergie de vibration de D_2 vers la translation, qu'il soit causé par l'argon ou le deuterium lui-même.

Dans les mélanges deuterium-argon-méthane, nous avons envisagé l'étude du transfert V-V de l'énergie de vibration de D_2 vers la vibration de CH_4.

Nous disposons d'un modèle théorique de collisions binaires isolées. Ce modèle semi-classique suppose que la relaxation est due à des interactions binaires indépendantes comme dans le gaz, l'état liquide n'influant que sur la fréquence de collision. Cette fréquence de collision est calculée à l'aide d'un potentiel intermoléculaire à coeur dur de rayon σ et de profondeur de puits attractif ε .

Dans le domaine de température et de densité considéré, nous pouvons décrire le comportement des mélanges deuterium-argon, du gaz dilué jusqu'au fluide comprimé à l'aide des paramètres de réduction σ , ε suivants :

$\sigma_{D_2}=3.0\text{Å}$ $\varepsilon_{D_2-D_2}=37°K$

$\sigma_{Ar}=3.40\text{Å}$ $\varepsilon_{D_2-Ar}=75°K$

L'accord théorie-expérience est bon ; de plus, les paramètres sont en accord avec les connaissances que nous avons des potentiels intermoléculaires. Le modèle décrit bien les transferts V-T ; ses hypothèses sont parfaitement adaptées à ce problème.

Pour les mélanges deuterium-méthane-argon, la description de la variation du temps de relaxation avec la densité se fait à l'aide des mêmes paramètres pour D_2 et Ar auxquels il faut ajouter les paramètres suivants pour le méthane :

$\sigma_{CH_4}=3.6\text{Å}$ $\varepsilon_{D_2-CH_4}=100°K$

Malgré un bon accord théorie-expérience, il faut se montrer prudent quant à l'application du modèle théorique aux transferts V-V. Il semble bien adapté pour décrire les processus créés par des forces à courtes portées. Il serait donc utile de préciser son domaine de validité en étudiant des systèmes où interviennent des transferts V-V créés par des forces à plus longue portée que dans CH_4.

D'autre part, un certain nombre de résultats expérimentaux posent un problème :

- des résultats récents obtenus dans l'hydrogène (Chatelet et al) à forte température pourraient mettre en cause certaines hypothèses à très forte densités ;

- des mesures effectuées dans l'oxygène (Maier et al) sont interprétées à l'aide d'un rayon de sphère dure 10% supérieur au rayons généralement utilisé.

Il semble donc nécessaire d'accumuler les résultats expérimentaux permettant de tester ce modèle éventuellement dans des liquides moins simples que H_2 ou D_2.

De plus, il faudrait trouver les bases théoriques permettant soit de simuler la relaxation vibrationnelle sur ordinateur, soit de trouver une théorie plus élaborée afin de savoir pourquoi ce modèle est valable et quelles sont ses limites.

Ceci permettrait une meilleure compréhension de ces transferts d'énergie vibrationnelle.